Prix Gobley 188? 2

1882

Action du chloroforme.
de l'iodoforme.
et du Chloral.
sur les phénols.
en présence des alcalis.
par. H. Causse.

Prix Gobley

nº 1.

Le chloroforme, au contact des alcalis, se dédouble en chlorure de potassium, et oxyde de carbone. c'est ici la chaleur de formation du chlorure, qui, détermine le dédoublement, ainsi que l'a montré M Berthelot. Si nous envisageons, le chloroforme, comme le résultat de l'union de C^2Cl^2 (protochlorure de carbone) et l'acide chlorhydrique (HCl), a volumes égaux, l'union étant suivie d'une condensation, de moitié, l'action des alcalis caustiques, sur un semblable composé, que nous représenterons par la formule ($C^2Cl^2 ; HCl$) est facile a prévoir.

La potasse, par exemple, donnera aux dépens de l'acide chlorhydrique la réaction.

$$(1) - (C^2Cl^2 ; HCl) + KO^2H = H^2O^2 + KCl + C^2Cl^2.$$

Provoquant une élimination d'acide chlorhydrique, comme elle provoque l'élimination du même acide, lorsqu'elle agit sur un composé monochloré, de formule ($C^{2n} ; H^{2n}$) (HCl) - tel que $C^4H^4 ; HCl$. mais le protochlorure de carbone. C^2Cl^2. résultat du dédoublement. donnera a son tour.

$$(2) - C^2Cl^2 + 2KO^2H = C^2O^2 + 2KCl + H^2O^2.$$

Si nous faisons la somme des deux équations, et supprimons, les termes communs aux deux membres, il viendra.

$$C^2Cl^2 ; HCl + KO^2H = H^2O^2 + KCl + C^2Cl^2$$
$$C^2Cl^2 , + 2KO^2H = H^2O^2 + 2KCl + C^2O^2$$
$$C^2HCl^3 + 3KO^2H = 2H^2O^2 + 3KCl + C^2O^2.$$

qui, représentera l'équation finale du dédoublement.

Cela posé deux cas peuvent se présenter. ou bien l'alcali est en quantité suffisante, ou en grand excès, dès lors l'oxyde carbone ne se dégagera pas. rencontrant a l'état naissant de la potasse il s'y unira, et, produira du formiate de potassium.

$$C^2O^2 + KO^2H = C^2O^4KH.$$

ou bien, l'alcali est en quantité insuffisante, alors presque tout l'oxyde de carbone, se dégagera.

Ce que je viens de dire, suppose, ~~tuf~~ que l'on se place dans les conditions qu'il sera indiqué plus loin. c.a.d. que l'on opère en vase ouvert, il est évident que si l'on opérait en vase clos, la réaction tout en étant la même, donnerait du formiate en quantité beaucoup plus grande, Berthelot ayant montré, que l'absorption de l'oxyde de carbone, par la potasse, relevait d'un phénomène d'équilibre dépendant surtout de la pression du gaz, et que cette absorption, était la conséquence de la chaleur de formation, du formiate, et aussi de la chaleur de dissolution du dit sel.

En théorie atomique et aussi avec celle des types de Gerhardt, qui ne diffèrent, quant à la représentation des corps, qu'en ce que, dans la seconde on conserve les équivalents, tandis que dans la 1ère, on a adopté les poids atomiques, On représente la réaction ainsi qu'il suit.

$$H C \equiv Cl^3 + 3 K\Theta H = H\text{-}C \equiv (\Theta H)^3 + 3KCl.$$

le composé $H\text{-}C \equiv (\Theta H)^3$. représentant du formène, dans lequel, 3 H sont remplacés par 3 groupes hydroxyles, radical hypothétique également monoatomique. ou alors

$$H - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}} - H \qquad H\Theta - \overset{\displaystyle \Theta H}{\underset{\displaystyle \Theta H}{C}} - \Theta H$$

Methy-glycérol -

n° 2.

Le dérivé trihydroxylé, ou méthylglycérol, correspond à l'éther de Kay, obtenu par l'action de l'alcoolate de sodium sur le chloroforme. Un tel corps, n'est pas connu, et n'a jamais été isolé. Au reste il serait en complète contradiction avec les faits admis, surtout par Erlenmeyer. On sait que dans un composé carboné, le nombre de fonctions alcool-acide etc. peut être égal au nombre d'équivalents de carbone contenu dans le corps, divisé par 2. soit au nombre de molécules de ce dernier ~~mais~~ lequel jusqu'ici on n'a pu préparer de corps renfermant plus de fonctions que ne l'indique la loi précédente. Un semblable dérivé, serait alcool triatomique, et ne renfermerait, qu'une seule molécule de carbone, ce qui ~~nous~~ conduit à penser que, si toutefois il existe, ce doit ~~dès~~ être un composé très instable. Bien que l'on puisse objecter, que les dérivés directs du formène tels que alcool méthylique acide carbonique ont des allures spéciales qui semblent dépendre de leur faible teneur en carbone, quoiqu'il soit, les atomistes admettent que le premier terme éprouve substitution de $3(\theta H)'$ à $3H'$ en se deshydratant partiellement, il produit l'acide le plus simple soit l'acide formique.

$$H\text{-}C\equiv(\theta H)' - H^2\theta = H^2\theta + H\text{-}C\theta^2 H.$$

Enfin l'acide formique par perte de H^2O^2, engendre l'oxyde de carbone. Si nous admettons que toutes ces deshydratation partielles, s'effectuent simultanément, nous aurons

$$H\text{-}C\equiv(\theta H)^3 - 2H^2\theta = C^2\theta + 3H^2\theta.$$

Bien que toutes ces deshydratations n'aient rien de bien surprenant, et puissent être réelles, attendu que l'union de $C\theta$ avec $H^2\theta$ répond à un phénomène endothermique soit -1,4 pour le

$$C\theta + H^2\theta.$$

et que, par suite, la réaction inverse représente un phénomène exothermique. nous admettrons, dans ce qui suit, la réaction précédemment développée. elle est plus simple, plus en harmonie avec les faits connus, et a sur la précédente, le grand avantage, de ne pas passer par un composé fictif.

En résumé, l'action des alcalis sur le chloroforme engendre de l'oxyde de carbone, mais ce dernier est un composé incomplet. il est comme on le sait, capable de fixer son volume des divers éléments

$$Cl^2 - Br^2 - S^2 - O^2 \text{ etc.}$$

pour donner des combinaisons, dont le type est l'acide carbonique, et qui sont représentées par la formule générale.

$$C^2O^2.R^2$$

($R = 2$. vol. pour le l'équivalent. R^2 = poids moléculaire) soit un volume du corps égal à celui qui est occupé par la vapeur de 2 gr d'hydrogène.

On conçoit dès lors que si C^2O^2 est capable de s'unir à son volume des divers éléments, ~~et peut~~ et aussi aux bases alcalines et alcalino-terreuses on conçoit dis-je la possibilité d'une combinaison moléculaire de la forme.

$$C^2O^2\text{-}[C^{12}H^6O^2]$$

mais ici se place une remarque importante. L'union de l'oxyde de carbone, avec les divers éléments, répond à un phénomène exothermique toutes les fois qu'elle est réalisable directement.

Ex: l'union de l'oxyde carbone avec l'oxygène - avec formation de C^2O^4 (La chaleur de formation de l'oxyde de carbone C^2O^2 étant rapportée au carbone gazeux).

L'union de l'oxyde de carbone, avec les bases alcalines ou alcalino terreuses - étendues - réaction qui comme on le sait, engendre un formiate et s'effectue en raison de la chaleur de combinaison de l'oxyde de carbone avec les bases, et surtout de la chaleur de dissolution du formiate.

Comme les phénols peuvent être considérés comme le résultat de l'union d'un carbure - $C^{2n}H^{2n}$ avec les éléments de l'eau, union qui modifie les propriétés de l'eau, lui communique des allures spéciales, et en particulier une diminution dans l'affinité pour certains corps; comme d'autre part, l'union de l'oxyde de carbone avec H^2O^2 est endothermique et a plus forte raison l'union de C^2O^2 avec $C^{12}H^6O^2$. A priori on prévoit, qu'une semblable combinaison ne pourra avoir lieu, mais en raison de la chaleur de formation des formiates, et de la constitution des phénols, on est amené à penser, qu'elle pourra se faire, si nous donnons au phénol, une constitution se rapprochant d'un hydrate alcalin. résultat obtenu, en substituant un eq^t de K ou Na. à l'hydrogène phénolique, c.a.d. si nous faisons réagir l'oxyde carbone sur les phénates métalliques.

Toutefois, si la chaleur de formation du formiate, n'était renforcée par la chaleur de dissolution du dit sel, soit par une énergie étrangère - il y aurait lieu a un équilibre, dont la limite, correspondrait a une faible absorption d'oxyde de carbone, attendu que $C^2O^2 + KO^2H$. dégage $+ 1{,}4$, on peut donc en déduire que si dans l'action de l'oxyde de carbone sur les phénates, a la chaleur de formation d'une combinaison telle que.

$$C^2O^2(C^{12}H^5O^2K)$$

ne s'ajoutait, une autre énergie, elle serait a peu près incomplète et la limite correspondrait a une absorption d'oxyde de carbone plus faible qu'avec les alcalis. Etant donné la différence qui existe entre

$$KO^2H. \quad et \quad C^{12}H^5O^2K.$$

Dans la série grasse, c'est comme pour l'oxyde de carbone, c'est la chaleur de formation d'un sel et sa chaleur de dissolution qui determinent la fixation de C^2O^2 sur la fonction alcoolique

Ex: $C^4H^5O^2Na + C^2O^2 = C^4H^5C^2O^4Na.$

Dans la série aromatique, la fixation semble s'effectuer, sur un composé basique, de formule, et que nous discuterons plus loin.

$$C^{11}\ C^{12}H^4.KO^2K$$

Il en nait une combinaison aldéhydique saline. soit le [illegible] de potassium. pour l'exemple précédent.

$$C^{12}H^4 \begin{matrix} \diagup O^2H \\ \diagdown C^2O^2K. \end{matrix}$$

n° 4.

. C'est alors la chaleur de formation du salicylure, qui détermine ~~l'union~~ la fixation de l'oxyde de carbone.
Cette manière d'interpréter les faits, suppose l'existence dans les solutions concentrées sodiques ou potassiques, du composé: $C^{12}H^4. K^2O^2$.
Nous allons la discuter, et nous verrons qu'elle n'a rien de bien surprenant.
Les phénols se dissolvent dans les alcalis, et la dissolution est accompagnée d'un dégagement de chaleur, peut être variable avec le nombre de fonctions phénoliques, - je n'ai trouvé à ce sujet aucune indication.
Il se forme des combinaisons moléculaires, du phénol, avec l'alcali. C'est du moins ainsi que les choses se passent pour le phénol ordinaire. Romel a isolé la combinaison potassique suivante.

$$C^{12}H^6O^2, KO^2H$$

Cette propriété appartient aussi aux alcools, témoin la combinaison Barytique de Berthelot.
Outre la propriété caractéristique, que possèdent les dissolutions de phénols dans les alcalis, de donner lieu à des équilibres, dont les lois ont été étudiées par M. Berthelot, il en ~~est~~ une, curieuse qui nous intéresse, et semble jouer un rôle capital. c'est la propriété oxydante, et réductrice, d'une semblable combinaison, ou des combinaisons analogues.
Prenons des exemples - La combinaison précédente chauffée, donne

$$C^{12}H^6O^2. KO^2H = H^2O^2 + C^{12}H^5O^2K.$$

Le phénate de potassium qui à son tour dans les mêmes conditions donne lieu à la réaction.

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^4. HO^2\boxed{K} \\ C^{12}H^4. KO\boxed{^2H} \end{matrix}\right\} = C^{12}H^6O^2 + C^{12}H^4. KO^2K.$$

Soit à une action substituante, ou réductrice.
Si nous envisageons un composé plus complexe, que le phénol, l'oxyanthraquinonate de sodium, nous aurons à la fois une oxydation, et une réduction, et c'est même pour cela que l'alizarine phénol diatomique s'obtient au moyen d'un dérivé monosulfoconjugué; soit l'antraquinone mono sulfonique, on aurait ainsi

$$\left\{\begin{matrix} C^{28}H^6. HO^2Na-(O^2/O^2)- \\ C^{28}H^4-H^2. HO^2Na\,(O^2/O^2) \\ \text{anthraquinonate de Sodium.} \end{matrix}\right. = \begin{matrix} C^{28}H^4(HO^2Na)(HO^2Na)O^4 + ___ \\ \text{alizarate de Na.} \\ C^{28}H^6. H^2-O^4 = C^{28}H^8O^4 \\ \text{antraquinone} \end{matrix}$$

Il se forme de l'anthraquinone, aux dépens de ~~l'aliz~~ l'anthraquinonate de sodium, comme il se forme du phénate basique, avec le phénol monosodé. Cependant il y a une différence; dans le second cas - l'action est plus, oxydante.

Revenons au composé du phénol qui n'est, en définitive, qu'une combinaison, résultant de la substitution de 2K. à 2H. Il fixera une molécule d'oxyde de carbone d'où naîtra une combinaison aldéhydique saline, telle que le salicylure de K. On aurait alors.

$$C^{12}H^4. KO^2K$$

$$C^{12}H^4 \begin{matrix} \diagup C^2O^2K \\ \diagdown O^2K \end{matrix}$$

N° 5.

On peut toujours admettre l'existence du composé

$$C^{12}H^6O^2, KO^2H.$$

Dans les solutions alcalines concentrées; d'autre part, sa réaction sur lui-même avec production de phénate de potassium. potasse; est facilement réalisable, ainsi que le témoigne la préparation de l'acide salicylique.
Enfin si nous ajoutons que les aldéhydes aromatiques possèdent la faculté de se combiner aux bases, pour donner des composés cristallisés, dont le type, est le salicylure de potassium, et que dans un phénol, les éléments de l'eau, en raison, sans doute de la chaleur de formation du carbure, ont une certaine aptitude à l'acidité; c.a.d. échangent facilement leur hydrogène contre un métal; l'indifférence de l'oxyde de carbone pour l'eau, et à plus forte raison lorsqu'elle est combinée à un carbure, nous en conclurons que la fixation d'oxyde de carbone sur un phénol, est précédée de la formation d'un composé basique.
Cette faculté de pouvoir engendrer des corps basiques, explique la différence qui existe entre la fixation de C^2O^2, sur un phénol, et sur un alcool.
Avec un phénol les choses se passent comme si la fonction phénolique était respectée. C^2O^2 se portant sur le second équivalent de métal, étranger à la fonction phénolique — c.a.d. qu'on a.

$$C^{12}H^4 \left\langle {K \atop O^2K} \right. + C^2O^2 = C^{12}H^4 \left\langle {C^2O^2K \atop O^2K} \right.$$

Les alcools dépourvus de la propriété de donner un composé basique ne produiront point de dérivé à fonction double, mais comme la fixation doit avoir pour conséquence un dégagement de chaleur l'oxyde se portera sur la fonction alcoolique.
On voit ainsi combien la chaleur de formation d'un carbure joue un rôle capital dans les réactions de cet carbure, et de ses dérivés, qui conservent et apportent dans leurs transformations, un caractère qui est précisément la ~~chaleur~~ conséquence de la chaleur de formation du carbure.
Pour mettre ce point en évidence, il suffirait de faire une simple comparaison, entre la stabilité et les réactions, des corps obtenus en introduisant dans un carbure tel que C^4H^6 et $C^{12}H^6$, de l'oxygène —
Cette comparaison, nous nous contenterons de la signaler, sa discussion nous entraînerait hors du sujet que nous avons à traiter.

—

N° 6.

Etant donc admis la formation du composé basique.

$$C^{12}H^4 \langle {}^{K}_{O^2K}$$

remarquons, qu'il constitue un dérivé bisubstitué de la benzine, et qu'a ce titre il peut exister sous trois modifications.

Pour expliquer ce fait il est nécessaire de faire un pas en arrière et de reprendre la constitution de la benzine.

Berthelot a prouvé que l'acétylène, chauffé vers le rouge sombre donnait naissance, a plusieurs carbures, de la série aromatique. parmi lesquels domine la benzine, le plus simple de la série, par suite d'un équilibre complexe, qui dépend surtout du temps et de la température. et s'exerce entre l'affinité chimique, qui tend a unir et a maintenir unis les éléments, et l'énergie calorifique ou thermique. qui, apportant la chaleur dégagée dans ces combinaisons, tend a les dissocier. mais un semblable équilibre, est ainsi que Berthelot le fait remarquer surtout fonction du temps. car il s'établit a une température assez suffisante, pour décomposer les corps qui prennent naissance.

Pour rendre sous une forme moins abstraite, le résultat capital. envisageons un mélange de plusieurs liquides, a points d'ébullition fixe. variables. portons ce mélange, a une température T, chacun émettra des vapeurs, et se comportera comme s'il était seul, c. a. d. se volatilisera dans le mélange, — mais la tension de la vapeur pour la température T, ne sera pas atteinte d'un coup; elle y mettra un certain temps, variable avec les conditions expérimentales.

Il en est de même si l'on vient a chauffer l'acétylène, il y a lieu a un équilibre dont le résultat final est la formation d'une série de carbures — dont la stabilité, le point d'ébullition. va en augmentant avec la condensation de la molécule acétylénique. aussi on a la série.

$$(C^4H^2) - (3C^4H^2) = C^{12}H^6 - (4C^4H^2) = (C^{16}H^8) - 5C^4H^2 = C^{20}H^{10}$$

On conçoit dès lors, qu'un tel équilibre, soit fonction du temps. En effet, pour que l'acétylène arrive a la naphtaline, il est nécessaire qu'elle traverse toutes les combinaisons antérieures — et perde ~~a chaque fois~~ une certaine quantité de chaleur — a chaque transformation. En appliquant les données on arriverait a conclure que ~~base de~~ l'action de la chaleur longtemps prolongée sur l'acétylène donnerait surtout, de la naphtaline, ce qui est conforme, avec les faits découverts par Berthelot.

A côté de l'~~acétylène~~ la polymérisation, effet direct de la chaleur sur l'acétylène, il y a aussi lieu a des ~~plusieurs~~ réactions par substitution a volumes égaux, d'un carbure d'hydrogène a l'hydrogène d'un autre carbure, par exemple la formation de l'anthracène avec la benzine, et le styrolène, se formule.

$$C^{12}H^4 \cdot H^2 + C^{16}H^8 = C^{28}H^{12} + H^2.$$

hydrure d'anthracène.

Qui a son tour perdant H^2 donne l'anthracène $C^{28}H^8$.

Laissant de côté, l'équilibre actuellement secondaire, pour nous,

N° 7

qui s'exerce entre 3 ou 4 corps, revenons a la benzine. J'ai dit que c'était le résultat de la condensation de 3 molécules d'acétylène, on le sait l'acétylène est un composé endothermique, si nous rapportons sa chaleur de formation au carbone diamant, mais elle est certainement exothermique si nous la rapportons au carbone gazeux; en effet, en cet état, la combinaison est directe. Berthelot l'a réalisée, si donc à une température capable de volatiliser le carbone, ce dernier ne changeait de constitution. la combinaison serait directe et endothermique — or les exemples d'une semblable combinaison, sont très rares, et à part l'acide Iodhydrique et son dérivé oxygéné, dont la nature n'est pas encore bien établie, je n'en connais pas d'autres. mais si a une telle température, l'acétylène constitue un composé exothermique — il n'en est pas moins vrai qu'en le rapportant sa chaleur de formation au carbone diamant, il constitue un composé endothermique, formé avec absorption de 64 Calories pour le poids moléculaire C^4H^2.

Dans ces conditions. il devient comparable a un composé exothermique comme ense il a sa disposition. un certain. nombre de calories ou une certaine provision de force vive qu'il pourra dépenser, pour entrer en combinaison, soit avec lui-même soit avec d'autres corps. c'est ainsi que d'après Berthelot lorsque 3 molécules d'acétylène se réunissent, en une seule, il y a un dégagement de chaleur considérable, soit 180^c pour le poids moléculaire $C^{12}H^6$.

or une condensation suivie d'un dégagement de chaleur répond a une combinaison — dès lors la Benzine représente une combinaison de 3 molécules d'acétylène, comme l'hydrure d'Ethylène a partir de l'acétylène représente une combinaison. de 1 mol. de C^4H^2 avec $H^2 + H^2$.

Ce fait semble lui imprimer le rôle qu'elle joue dans la majorité des cas, de composé saturé ou complet, alors qu'elle devrait être un carbure incomplet du 4me ordre. tel que son isomère le propargyle.

Pour traduire graphiquement les résultats synthétiques precedents, considérons avec Berthelot l'hydrure d'Ethylène.

$$C^4H^6$$

que nous écrirons

$$C^4H^2 - H^2 - H^2$$

si dans ce carbure, nous remplaçons H^2 par son volume d'acétylène, nous formerons le dérivé

$$C^4H^2 \cdot C^4H^2 \cdot H^2$$

une deuxième substitution, produira un carbure qui représentera la Benzine soit.

$$C^4H^2 - C^4H^2 - C^4H^2$$

Cela étant posé, on peut se demander la saturation de la Benzine est-elle absolue — ou relative.

Et les 3 molécules sont-elles semblables et distinctes entre elles

n° 8.

Dans l'hydrure d'éthylène, la saturation est absolue, elle l'est aussi dans le benzine en tant que dérivé résultant de la substitution a volumes égaux de ~~l'éty~~ l'acétylène et l'hydrogène de l'hydrure d'éthylène, mais la même saturation sera relative. en effet si on envisage chacun des carbures constituant la molécule, pris un à un, il est incomplet.
En résumé en raison de ce rapprochement, la benzine sera munie de deux capacités de saturation, l'une absolue, l'autre relative.
Bien que la première domine, il n'en est pas moins vrai qu'elle ~~la pre~~ ~~donnée~~ dépend de l'affinité de l'élément pour l'hydrogène — et aussi des conditions expérimentales dans lesquelles on se place. Ainsi un mélange de chlore et de benzine, exposé à la radiation solaire, donne des produits d'addition (dont l'explication n'est pas possible avec la théorie de Kékulé). Ce qui tient sans doute à l'affinité du chlore pour l'hydrogène. Tandis que réagissant directement seul, ou en présence d'un peu d'iode ou de chlorure d'aluminium, alors le chlore fournit des dérivés substitués, ces exemples suffisent pour établir ce que la benzine est munie de deux saturations.
On arrive par voie détournée à montrer la similitude et l'existence de trois molécules acétyléniques dans la molécule benzinique.
Partons de l'acide benzoïque, traitons cet acide benzoïque par l'acide nitrique. nous obtiendrons un mélange de 3 dérivés, que l'on sépare en utilisant leur différence de solubilité. ces 3 dérivés sont l'acide ortho- méta- para nitrobenzoïques.

$C^{12}H^4 \lt^{AzO^4}_{C^2O^4H.2}$, $C^{12}H^4 \lt^{AzO^4}_{C^2O^4H\ 3}$, $C^{12}H^4 \lt^{AzO^4}_{C^2O^4H\ 4}$

Réduisons ces 3 acides par la méthode de Zinin ou tout autre procédé réducteur. Il viendra des acides ortho- méta- para amido benzoïques qui traités par l'acide azoteux, donneront le dérivé diazoïque.

$C^{12}H^3 \lt^{-Az-Az}_{C^2O^4H.2}$, $C^{12}H^3 \lt^{Az-Az}_{C^2O^4H}$ $C^{12}H^3 \lt^{Az-Az}_{C^2O^4H.}$

dont les nitrates, bouillis avec l'eau fourniront les 3 acides salicyliques

$C^{12}H^3 \lt^{H^2O^2}_{C^2O^4H-2}$, $C^{12}H^3 \lt^{H^2O^2}_{C^2O^4H.\ 3}$, $C^{12}H^3 \lt^{H^2O^2}_{C^2O^4H\ 4}$

ou. ~~$C^{12}H^3 H^2O^2 C^2O^4H$.~~

Chauffons ces 3 phénols ~~avec les~~ carbonés avec de la chaux, tous trois fourniront un seul et même phénol, le phénol ordinaire.
d'où l'on en conclut, que démontrant, que nous sommes partis d'un composé tel que l'acide benzoïque ce qui a varié, si toutefois l'isomérie est due à une variation dans la situation des groupes c'est l'eau, ou les éléments de l'eau. comme un élément de l'acide carbonique, on reproduit le même phénol et que les 3 acides nitrosés existaient sous 3 modifications.
~~on montre~~ Que la benzine renferme 3 molécules acétyléniques, et qu'elles sont semblables, tout en étant dissymétriques.

N° 9

Ici se place une question importante: l'isomérie, est elle due a la situation de tel ou tel groupe, par rapport a tel autre? En un mot les 3 acides salicyliques, sont-ils isomères, parceque le groupe O^2H. se trouve dans la même molecule acétylinique, ou dans une molécule différente de celle qui contient le groupement C^2O^4? Les faits, précédemment développés, parlent en faveur de l'isomérie due à la situation des groupes — mais du moins que je sache, dans aucun cas, on n'a mis en ligne de compte, une propriété tangible, je veux parler de la stabilité comparée des trois dérivés bisubstitués; cependant cette comparaison, peut amener à des conclusions, qui sont en dehors de toute hypothèse, ainsi que nous le verrons — et se rapprochent bien plus de la réalité que toutes les formes plus ou moins schématiques et relevant de l'idealisme, par lesquelles, on a voulu expliquer l'isomérie.

developpons dabord les faits — ~~par~~ l'action de l'acide nitrique sur l'acide Benzoïque, donne ainsi que je l'ai dit 3 dérivés bisubstitués — parmi lesquels le méta domine, et paraît être le plus stable —

Dans la synthèse de l'acide salicylique, suivant l'alcali: ~~tel que la~~ potasse par exemple — on obtient les acides répétés appartenir, a la serie ortho et para suivant la température — jusqu'à 170° c'est l'ortho, qui se forme au delà c'est le para —

Soumis a l'action de la chaleur — l'ortho est plus rapidement décomposé que le para, — qui a son tour est moins stable que le méta —

Chauffés, avec de l'acide chlorhydrique concentré, en tube scellé, l'ortho et le para sont décomposés, seul le méta resiste.

Enfin les dérivés ortho, perdent facilement une molécule d'eau, tel est le cas de l'acide orthophtalique, le méta et le para très difficilement.

rapprochons ces faits que je ne puis tous enumerer, de ce que j'ai dit, au sujet des équilibres pyrogénés, nous aurons ainsi le pressentiment d'un lien qui lie l'isomérie des dérivés bisubstitués, aux phénomènes d'équilibre cy précédents. dans l'état actuel de la science ce ~~équilibre~~ lien est assez eloigné car je le répète on n'en a jamais tenu compte, on a toujours voulu voir, dans la benzine, une figure géométrique, — une chimère.

et cependant, les choses semblent se passer comme si, il y avait lieu dans de pareilles substitution, a un phénomène d'équilibre. dont la distribution de l'energie serait inégalement repartie. Cet équilibre complexe est fonction, du poids de réactif employé, de sa nature, et de la température a laquelle l'operation s'effectue. Quand a admettre que l'isomérie, est due a la situation, je ne crois pas que les volumes écrits sur ces sujets, soient de nature a jeter la conviction. si l'on va au fond des choses — on y trouvera, le plus souvent, une mauvaise interprétation —.

de cette discussion, il en résulte, que les 3 acides salicyliques et en règle générale les 3 dérivés bisubstitués, different entre eux. ~~par~~ non par par la situation qu'occupent les différents groupes, par rapport, les uns aux autres, — mais bien. par suite, d'une difference, de stabilité, et comme conséquence de leur chaleur de formation —.

Néanmoins il faut reconnaître, que la thermochimie, n'est pas suffisamment avancée, pour nous permettre de mettre ces differences en equation, et pour nous y reconnaître, nous sommes obligés, d'adopter, la classification de Kolbe, qui a eu comme on le sait, pour point de départ, les 3 acides phtaliques, —. nous l'adopterons avec les réserves que nous venons de faire —

N° 10.

Revenons maintenant à notre composé basique $C^{12}H^4K^2O^2$ il constitue un dérivé bisubstitué, de la benzine, et à ce titre peut exister sous trois modifications, représentés par les formules suivantes.

$$C^4H^2-C^4H^2-C^4<^{K}_{O^2K}\ {}^{1}_{2}$$

$$C^4H^2-\underset{3}{C^4HK}-C^4\underset{1}{H},O^2K$$

$$C^4HK-C^4H^2-C^4\underset{1}{H}O^2K$$

La fixation d'oxyde de carbone sur ce composé, engendrera les 3 dérivés aldéhydiques —

$$C^4H^2-C^4H^2-C^4<^{C^2O^2K\ 2}_{O^2K\ 1}$$

$$C^4H^2-C^4H-\underset{3}{C^2O^2K}-C^4\underset{1}{H}O^2K$$

$$C^4H-\underset{4}{C^2O^2K}-C^4H^2-C^4\underset{1}{H}O^2K.$$

soit les aldéhydes ortho- méta, et para oxybenzoïques —

Si les 3 modifications du phénate de potassium potassé, prenaient simultanément naissance au courant d'une même réaction, les 3 aldéhydes se formeraient aussi; mais il semble que l'action des alcalis, potasse ou soude, s'arrête à la formation de deux composés seulement, l'ortho et le para —. Quant au méta il n'a pu être retrouvé. ainsi d'ailleurs que le montre la préparation de l'acide salicylique.

Dès lors la fixation d'oxyde de carbone naissant donnera deux aldéhydes oxybenzoïques l'ortho. et le para. soit.

$$C^4H^2-C^4H^2-C^4\underset{1}{H}O^2-\underset{2}{C^2O^2H}$$

$$C^4H-\underset{4}{C^2O^2H}-C^4H^2-C^4\underset{1}{H}O^2H$$

ce qui est conforme avec les faits.

Reimer chimiste industriel, a le premier essayé de fixer l'oxyde de carbone naissant, sur les phénols, en présence des alcalis.

Comme source d'oxyde de carbone, il a employé le chloroforme, l'alcali était la soude. On aurait pu penser que la nature de ce dernier jouerait un certain rôle dans la préparation, et ferait dominer ~~tel ou~~ l'un ou l'autre des isomères. mais on a reconnu qu'elle était indifférente. et que le résultat final, était le même quelque soit l'alcali.

Cette réaction aujourd'hui classique, a conduit Reimer, en l'appliquant au phénol. à la découverte de 2 aldéhydes, ~~et l'équation~~ elle se formule simplement. ainsi qu'il suit.

$$C^2HCl^3+3KO^2H+C^{12}H^5O^2H= C^{14}H^6O^4+3KCl+2H^2O^2.$$

ou en tenant compte des 2 isomères.

$$2C^2HCl^3+6KO^2H+2C^{12}H^5O^2H= \underset{ortho.}{C^{12}H^4<^{C^2O^2H\,2}_{O^2H.\,1}} + \underset{para.}{C^{12}H^4<^{C^2O^2H\,4}_{O^2H,\,1}} + 6KCl+4H^2O^2$$

Cependant les conditions, dans lesquelles s'était placé Reimer, en opérant en présence d'une quantité d'alcali si forte, et en solution si concentrée, permettent d'envisager la réaction, comme se passant entre le composé basique et l'oxyde de carbone naissant —.

Tiemann. collaborateur de Reimer l'a généralisée et appliquée à presque tous les phénols polyvalents qui ont donné des dérivés aldéhydiques,

N° 11.

Toutefois il faut dire que dans aucun cas, le nombre d'aldéhydes obtenus, n'était égal à celui prévu par la théorie, ainsi avec le phénol on n'obtient que deux aldéhydes — et on en connait trois. avec la Résorcine un seul l'aldéhyde résorcylique, — parfois on obtient un dérivé, dialdéhydique, c'est ce qui arrive avec la résorcine qui donne le résorcyldialdéhyde, — isomère de l'acide phtalique — $C^{16}H^{6}O^{8}$. et que l'on peut formuler.

$$C^{12}H^{2}.(HO^{2})^{2}.(C^{2}O^{2}H)^{2}.$$

Ces résultats tiennent peut être, à la plus ou moins grande facilité, avec laquelle les phénols engendrent, le dérivé basique — Les auteurs précités, n'ont pas essayé, de fixer l'oxyde de carbone, directement sur le composé basique, obtenu, en faisant réagir le potassium, ou le sodium. sur un phénol — en même temps que l'on ferait passer un courant d'oxyde de carbone. — En variant les conditions de température, peut être obtiendrait on, les divers aldéhydes. Cette préparation, serait l'analogue de celle de l'acide salicylique, par la méthode de Kolbe; à ceci on peut objecter, que Kolbe, en opérant dans les mêmes conditions, a obtenu l'acide ortho. Mais cet auteur a toujours opéré avec le même liquide soit le toluène bouillant, sans faire varier la température. Ce qui ressort nettement de cela stabilité qui différencie les divers composés, et nécessite pour les obtenir que l'on se place dans des conditions différentes.

A côté des aldéhydes, il se forme aussi des matières colorantes, dont la proportion, est fonction, de la quantité d'alcali employée. On admet que la matière colorante qui prend naissance dans la préparation de l'aldéhyde oxybenzoïque, est surtout constituée par de l'acide rosolique, — et cela parce que cette matière, a été trouvée identique, avec celle, ou mieux l'une de celles, qui se forment, dans la réaction du phénol sur l'acide oxalique, en présence d'un deshydratant tel que l'acide sulfurique —. (Liebermann. et Schwarzer). —— et aussi parceque, Guareschi, a reproduit le même acide par l'action du chloroforme sur le phénol en présence de la potasse ou de la soude. Liebermann. et Schwarzer expliquent, la formation de l'acide rosolique, dans ces conditions. par suite d'une réaction secondaire se passant entre l'aldéhyde salicylique et le phénol. d'après ces chimistes on aurait.

$$2\,C^{14}H^{6}O^{4}.+C^{12}H^{6}O^{2}.=\;C^{40}H^{14}O^{6}+2\,H^{2}O^{2}.$$

de fait ils ont reproduit. cette matière en chauffant, un mélange de phénol. d'aldéhyde salicylique et d'un deshydratant l'acide sulfurique.

Remarquons d'abord que la formule, $C^{40}H^{14}O^{6}$. ne répond nullement, à ce qu'on appelle actuellement l'acide rosolique, ainsi que le prouve la synthèse de ce dernier à partir de la Benzine.

La Benzine monobromée, traitée par le sodium. en présence du bromure de méthyl. donne lieu à la réaction.

$$C^{12}H^{5}Br.+C^{2}H^{3}Br+2\,Na=\;2\,NaBr+\;C^{12}H^{5}.C^{2}H^{3}.$$

Le carbure n'est autre que le toluène —

traité par le chlore en présence d'un peu d'iode il se produit à l'ébullition de ce dernier des dérivés substitués ——

N° 12.

Le chlore remplaçant l'hydrogène, dans le carbure gras ou dissymétrique, il en résulte la série.

$$C^{12}H^5 - C^2HCl^2.$$
$$C^{12}H^5 - C^2HCl^2$$
$$C^{12}H^5 - C^2Cl^3$$

Le premier des dérivés ~~ou diphenylméthane~~.. traité par le mercure phényle donne –

$$C^{12}H^5 \cdot C^2HCl + C^{12}H^5Hg = HgCl + C^{12}H^5 \cdot C^2H^2 - C^{12}H^5$$

ou diphenylméthane. qui oxydé. produit le Benzhydrol. soit.

$$C^{12}H^5 \cdot C^2H^2O^2 \cdot C^{12}H^5.$$

Le Benzhydrol, chauffé avec du toluène en présence de l'acide phosphorique anhydre – donne le tolyldiphénylméthane.

$$C^{12}H^5 \cdot C^2H^2O^2 \cdot C^{12}H^5 + C^{12}H^5 \cdot C^2H^3 - H^2O^2 = C^2H \begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \cdot C^2H^3 \end{cases}$$

le carbure formé avec l'acide nitrique fumant un dérivé nitré —

$$C^2H \begin{cases} C^{12}H^4AzO^4 \\ C^{12}H^4AzO^4 \\ C^{12}H^3AzO^4C^2H^3 \end{cases}$$

que l'hydrogène naissant change en dérivé triamidé ou.

$$C^2H \begin{cases} C^{12}H^4AzH^2 \\ C^{12}H^4AzH^2 \\ C^{12}H^3AzH^2C^2H^3 \end{cases}$$

qui oxydé au mélange chromique et acide sulfurique, donne le carbinol triamidotolyldiphenylméthane – soit.

$$C^2HO^2 \begin{cases} C^{12}H^4AzH^2 \\ C^{12}H^4AzH^2 \\ C^{12}H^3AzH^2 - C^2H^3 \end{cases}$$

le corps est identique avec la rosaniline en C^{40}

pour dériver de ce composé, l'acide rosolique, Caro indiqué un procédé, qui consiste à transformer tous les groupes AzH^2. en dérivés diazoïques – comme source d'acide azoteux on emploie un mélange d'acide sulfurique, et de nitrite de sodium.

Le dérivé diazoïque obtenu traité par l'eau bouillante ~~à l'état~~ donnera un. phénol, ~~qui~~ par suite de la substitution. de H^2O^2 — à AzH^3. en passant par la réaction. de Griess. on a alors.

$$C^2HO^2 \begin{cases} C^{12}H^3 \cdot H^2O^2 \\ C^{12}H^3 \cdot H^2O^2 \\ C^{12}H^2 \cdot H^2O^2 \cdot C^2H^3 \end{cases}$$

~~corps. qui est à l'aurine ce que la pararosaniline est à la rosaniline~~ ~~connue~~. et qui par perte d'une molécule d'eau engendre enfin l'acide rosolique – qui a désormais pour formule $C^{40}H^{16}O^6$.

$$C^2 \begin{cases} C^{12}H^4 \\ C^{12}H^5O^2 \\ C^{12}H^4O^2C^2H^3 \\ O^2 \end{cases}$$

c'est à l'aurine ce que la pararosaniline est à la rosaniline. en C^{40}.

cette formule rattache l'acide rosolique aux phtaléines, qui comme nous le verrons, dérivent aussi du triphénylméthane. d'où l'on en déduit que le composé qui prend naissance dans la ~~préparation~~ réaction de l'acide salicylique sur le phénol. n'est pas identique avec l'acide rosolique.

N° 13.

on n'est encore pas fixé, sur la nature de l'élément actif, dans la préparation. de l'acide rosolique, par l'action de l'acide oxalique, ou de ses produits de décomposition, sur le phénol. en présence de l'acide sulfurique — Pour Frésenius c'est l'oxyde carbone, qui agit —. Pour Baeyer c'est au contraire l'acide carbonique. qui donnerait, un groupement analogue, à celui qu'il pense exister dans les phtaléines.

J'ai de mon côté étudié, ~~cette~~ matière colorante qui se forme au contact du phénol, et du chloroforme, j'ai appliqué au phénol une réaction, qui m'avait donné avec la resorcine une matière colorante rouge, cette réaction je la decrirai à propos de la résorcine. Comme source de chloroforme j'ai employé le chloral.

Si dans une solution sodique concentrée, de phénol, on ajoute du chloral il y a lieu a une vive réaction; il se développe en même temps une coloration rouge dont la proportion ne parait pas être bien considérable.

Si l'on opère en solution étendue, c.a.d. si a une solution aqueuse, et saturée, de phénol on a jouté du chloral, et un peu plus d'une solution de potasse, nécessaire pour décomposer le chloral mis en œuvre. tout d'abord, on ne constate aucune réaction. la liqueur bouillit mais reste incolore, au contact de l'air elle développe une coloration bleue. En augmentant la proportion d'alcali, la liqueur finit par brunir et au bout de quelques jours dépose une masse saline ~~la coloration~~ ~~n'est pas très intense~~.

Pour déterminer la séparation, de la matière colorante, séparation qui comme nous le verrons est fonction, de la température. J'ai fait les 2 expériences suivantes.

Dans un matras, on introduit une solution alcoolique de phénol. on ajoute une solution également alcoolique de chloral, et une très petite quantité de potasse. Le matras est scellé et chauffé au B: M. au bout de plusieurs heures de chauffe, rien ne se sépare. la liqueur est devenue brune et présente après refroidissement une pointe de fluorescence.

La même liqueur fut enfermée dans un long tube, scellé, dont le 1/5 environ plongeait dans le BM. bouillant, tandis que le reste se refroidissait au contact de l'air. Au bout de quelques temps, il s'est formé au fond du tube, une masse ~~brune~~ visqueuse et de couleur rouge brun.

cette matière je ne l'ai pas analysée, ces expériences n'avaient qu'un but, celui de m'assurer que la réaction du chloral, sur le phénol. était l'analogue de celle, obtenue avec la résorcine. et de vérifier que la formation de la matière, était surtout fonction de la température.

Je la reprendrai plus tard, afin de vérifier la généralité de la réaction ~~des~~ chloral sur les phénols en présence de très petites quantités d'alcali;

Aux faits précédents j'ajouterai, qu'une solution alcoolique de chloral, et de phénol à la quelle on ajoute tous les jours une même dose d'une solution de potasse, au 1/10, finit lorsque l'alcali est en quantité suffisante, par développer une coloration rouge ayant des tendances à la fluorescence.

N° 14.

1

Tiemann et Parrisius ont appliqué la réaction de Reimer à la résorcine outre les orcines chaldehydes et l'aldehyde résorcylique qui se forment dans ces conditions, il se développe une matière colorante, jua rouge violacé très intense et dont l'intensité est fonction du poids d'alcali employé. Pour tout renseignement sur la dite matière, les auteurs indiquent qu'elle se développe a froid. et doit être un mélange de plusieurs matières colorantes.
C'est cette reaction que j'ai repris. Dans une éprouvette a pied bouchant a l'émeri on verse du chloroforme soit 50cc et on lui superpose une solution de résorcine dans la potasse caustique, l'éprouvette ainsi preparée et bouchée est abandonnée a elle même. Il s'est développé une coloration rouge qui d'abord peu intense a augmenté au point de rendre le melange de couleur rouge brun. Au bout de quelques semaines on constate a la surface de separation des deux liquides quelques cristaux. qui ont traversé la couche chloroformique et sont venus figurer au fond du vase une masse cristalline rouge. constituée par des cristaux rouges a contours mal definis et arrondis. Lorsque la quantité a paru suffisante, le liquide a été decanté et les cristaux lavés avec une solution alcoolique de chloroforme. Peu a peu ils ont diminués et après 30 ou 4 lavages il est resté une masse solide presque blanche qui dissoute dans l'eau et acidulée par l'acide nitrique a donné avec le nitrate d'argent un ~~ab~~ precipité de chlorure. Les matière colorante n'était nullement cristalline, elle figurait sur les cristaux a titre d'impureté, au reste on pouvait le prévoir en observant de près leur forme. Donc autre intervention que celle de l'affinité des elements les uns pour les autres. il s'était formé du chlorure de potassium et une matière colorante. La presence du chlorure prouvait bien la decomposition du chloroforme mais par quelle reaction se formait la matière colorante. Telle est la question que je me suis posé après cette experience.
Tout d'abord j'ai admis que la dissolution des phénols dans les alcalis et les phénomènes thermiques qui l'accompagnent n'étaient pas étranger a la production de la matière colorante.
De fait si dans une solution concentrée de soude dans deux fois son poids d'eau on laisse tomber de la résorcine. La temperature s'élève jusque vers 60°.
Guidé par cette observation j'ai repété l'expérience precedente en operant sur des solutions très étendues, telles que le melange de la solution de potasse et de resorcine. degage a peine 1°.
En introduisant dans un semblable melange une goutte de chloroforme j'ai constaté la coloration rouge.
J'ai résolu alors d'operer a zéro degré. Poids egaux de résorcine et de potasse ont été dissous dans 10 fois leurs poids d'eau le melange refroidi a été additionné de quelques gouttes de chloroforme. La coloration a été lente a se produire tant que la temperature était vers zéro. mais a mesure que le thermomètre montait elle se développait.

N° 15.

Abandonnant le procédé qui prouvait seulement que la matière colorante pouvait se former à basse température, j'ai essayé l'action du chloroforme naissant sur la résorcine (comme source de chloroforme naissant j'ai employé la décomposition du chloral par les alcalis au sein de la liqueur). À une solution de résorcine et de soude au 1/100 on ajoute peu à peu une solution très étendue de chloral la coloration rouge se développe dès que la solution de chloral arrive au contact de la précédente. Pour éviter les complications dues à la présence d'un excès d'alcali contenu dans la liqueur, j'ai renversé les conditions expérimentales.
Dans un litre d'eau on dissout 20 gr. résorcine 28 gr. chloral la solution est refroidie à la glace d'autre part à 100 cc. de lessive des savonniers on ajoute 400 cc. d'eau, on refroidit. La solution alcaline est versée dans un entonnoir à robinet, et on la laisse couler dans la précédente en ayant soin d'agiter pour disséminer l'alcali dans toute la masse.
On constate alors que chaque goutte de dissolution alcaline détermine au contact de la solution résorcinique une coloration rouge, mais cette coloration disparaît par l'agitation en même temps que des bulles qui ne sont autres que du chloroforme se dégagent. Lorsque la coloration refuse de disparaître on supprime l'addition de l'alcali. Revenue à la température ordinaire la liqueur se trouble spontanément et dans l'espace de quelques minutes présente une belle fluorescence verte. Abandonnée au contact de l'air elle dépose une substance d'un rouge brique très intense mais qui n'est pas fluorescente. Lavée à l'eau acidulée et séchée à l'air elle se présente sous la forme d'une poudre amorphe constituée par des grains jaunes arrondis. Dissoute dans les alcalis elle donne une solution rouge qui par exposition à l'air devient fluorescente abandonnée sous une couche d'eau. Cette dernière incolore au début devient peu à peu fluorescente. ~~toutefois~~.
Ce procédé se trouve décrit dans un pli cacheté déposé à l'académie des Sciences le 2 Septembre 1884 et non encore ouvert. J'avais espéré un moment pouvoir tirer un parti industriel de cette réaction s'opérant spontanément. Après plusieurs tentatives pour le fixer sur la fibre végétale ou animale il fut reconnu que pas plus que ses congénères les phtaléines elle ne résistait à la radiation solaire.
Pour rendre le procédé industriel, j'ai dû étudier dans quelles conditions se produisait le maximum du rendement ce qui m'a amené à faire une étude comparée des procédés de préparation à froid ou à chaud — en l'absence de l'air ou à son contact — en solution aqueuse ou alcoolique.
Je dois dire que dans tous les cas j'ai observé la formation d'une matière colorante soluble dans les alcalis précipitable de ses solutions par les acides se présentant sous la forme d'une poudre amorphe ayant à l'état hydraté une couleur variable du jaune au rouge brique, soluble dans l'eau ~~chaude~~ l'alcool l'éther etc. Desséchée à 100° elle noircit et devient insoluble ou peu soluble dans presque tous les dissolvants usuels tels que Eau — Alcool — Ether etc.

No 16.

~~Dessous~~ dissolvants qui s'en emparent facilement lorsqu'elle est hydratée ou que eux mêmes le sont.

Les solutions simplement rouges au début deviennent fluorescentes à l'air, et la fluorescence semblait fonction du poids d'alcali.

Dans un milieu oxydant, et deshydratant, tel que la soude ou la potasse alcoolique, la fluorescence était d'un vert intense abandonné à l'air elle disparaissait la liqueur devenait comme trouble et la fluorescence prenait une teinte plus pâle que la précédente.

Tels sont les faits principaux que j'ai constatés avec toutes ces substances — ces faits isolés à l'époque ou je les ai observés, ont été depuis groupés, et sont venus montrer que la réaction qui en apparence, ne pouvait être bien compliquée vu qu'elle s'opérait à la température ordinaire — était au contraire, fort complexe comme le ~~montrera~~ prouvera la suite.

Après avoir décrit la série d'idées qui m'ont conduit à examiner l'action du chloral sur la résorcine en presence des alcalis, revenons à la réaction de Reimer. Dans les conditions ou j'operais une décomposition totale, de la molécule chloroformique, me parut très difficile à admettre — Le composé basique sur le quel je me suis appuyé pour expliquer la dite réaction, ne pouvait non plus se former et, l'on entrevoyait déjà qu'en présence d'une quantité limitée d'alcali, la réaction devait prendre une marche différente de la précédente. En effet le poids de potasse, où de soude, mis en œuvre, était tout au plus suffisant, pour déterminer le dédoublement du chloral en formiate et chloroforme. Pour expliquer la formation de la matière colorante, ~~je~~ j'ai fait le raisonnement suivant.

Le chloroforme peut être envisagé, comme le résultat de la combinaison à volumes égaux, de protochlorure de carbone, et d'acide chlorhydrique, ou de formène monochloré, et de une molécule de chlore, dans l'un comme dans l'autre cas, la combinaison était suivie d'une condensation de moitié.

$$C^2Cl^2 + HCl$$

$$C^2HCl + Cl^2.$$

En se dissociant, il ne pouvait affecter que deux modes différents savoir.

$$(1)\ C^2Cl^2 + HCl.$$

$$C^2HCl + Cl^2$$

dissociation, analogue à celle de l'acide carbonique, dont le chloroforme offre d'ailleurs la constitution. Dans les deux cas le composé restant correspondait au méthylène. C^2H^2.

Etant admis une semblable dissociation, de la molécule chloroformique, la dite dissociation devait rester liée au principe du travail maximum. c.à.d. que la décomposition, dans un sens ou dans l'autre, serait toujours fonction du nombre de calories dégagées.

Cela étant posé considérons un système constitué par le chloroforme, et la potasse étendue, on pouvait avoir en premier lieu la dissociation s'effectuant dans le sens de ~~l'équat~~ (1)

$$C^2Cl^2, HCl + KO^2H = KCl + H^2O^2 + C^2Cl^2.$$

Le composé C^2Cl^2 était incomplet, comme les combinaisons de ce genre il aurait pu fixer une molecule de résorcine, pour engendrer le composé:

$$C^2Cl^2(C^{12}H^6O^4)$$

identique ou isomère, avec celui obtenu, par l'action de PCl^5

N° 17

donne l'aldéhyde résorylique –

$$C^2O^2-(C^{12}H^6O^4)+PCl^5=PCl^3O^2+(C^2Cl^2-C^{12}H^6O^4)$$

Examinant alors les conditions de préparation du chloroforme – qui n'a jamais été obtenu par l'action de HCl sur C^2Cl^2, tenant compte de la quantité de KCl formée, j'ai repoussé cette manière de voir – d'ailleurs une combinaison du genre de la précédente, renfermerait 42 % de carbone, quantité qui ne correspond nullement à celle qui m'a été donné par l'analyse.

La première hypothèse se trouvait écartée; discutons la seconde – La décomposition se formulait ainsi –

$$C^2HCl,Cl^2+2KO^2H=(C^2HCl,O^2)+2KCl+H^2O^2.$$

En admettant que le composé C^2HCl, se fixe la résorcine, on avait un dégagement d'~~hydrogène~~ oxygène.

$$C^2HCl,Cl^2+2KO^2H.+C^{12}H^6O^4=C^2HCl-C^{12}H^6O^4+2KCl+H^2O^2+O^2;$$

ce qui est inadmissible, ~~d'ailleurs~~ en outre un semblable corps renfermerait 54 % de carbone ce qui n'est pas conforme aux résultats obtenus –. et de plus ~~outre~~ le dérivé constituerait plutôt un éther chlorhydrique d'un ~~[illegible]~~ d'une oxysalicylénine –

Si nous admettons, que la molécule de chlore qui se sépare du groupe C^2HCl, réagit sur deux molécules de résorcine avec production de 2 molécules d'acide chlorhydrique, et que le résidu C^2HCl. se soude aux deux molécules de résorcine, aussi deshydrogénés, nous formulerons l'équation de la manière suivante.

$$C^2HCl,Cl^2+2C^{12}H^6O^4=\cancel{2HCl}+C^2HCl(C^{12}H^5O^4)^2$$

$$\cancel{2HCl}+2KO^2H.=2KCl+2H^2O^2.$$

$$C^2HCl,Cl^2+2C^{12}H^6O^4+2KO^2H=C^2HCl(C^{12}H^5O^4)^2+2KCl+2H^2O^2.$$

Pour une même quantité de chloroforme, nous avons 1 Eq.t de KCl. de plus, que dans l'équation précédente. Enfin un semblable corps renferme 58,5365 % de carbone quantité qui nous le verrons bientôt, correspond à celle que j'ai obtenu avec l'une des substances –

La discussion des faits précédents conduisait à cette conclusion : c'est que dans l'action du chloroforme, sur la résorcine en présence des alcalis, en quantité limitée, l'action débutait par la production de l'acide chlorhydrique – le chlore étant fourni par le chloroforme et l'hydrogène par la résorcine. ce que l'on pouvait formuler ainsi.

$$C^2HCl,Cl^2+2C^{12}H^4\left\langle{}^{O^2H}_{O^2H}\right.=C^2HCl\left\langle{}^{C^{12}H^3(O^2H)^2}_{C^{12}H^3(O^2H)^2}\right.+2HCl.$$

J'ai cherché d'abord à me rendre compte de la production de l'acide chlorhydrique – et pour cela j'ai opéré de diverses manières. Un mélange moléculaire de résorcine, et de chloral est dissous dans 6 fois son poids d'eau, le mélange est versé dans un ballon que l'on adapte ~~à un~~ à un réfrigérant ascendant fermé par un tube s'ouvrant sous le mercure –. Lorsque la liqueur a atteint 80° on fait arriver à l'aide d'un tube à brôme, une solution très étendue de potasse, soit à 1/25me et dans la proportion de 150 gr pour 25 gr de résorcine.

N° 18.

-on constate que chaque affusion d'alcali; détermine la formation d'une matière colorante rouge; mais elle disparait peu à peu et le liquide conserve une teinte jaune d'or, analogue à celle qu'il prend lorsqu'on vient à neutraliser les solutions dans les alcalis, de la substance, par un acide. Vers la fin de l'opération. c. a. d. lorsqu'il ne reste que quelques centimètres cubes de potasse à introduire la coloration rouge ~~est faible~~ disparait très péniblement, on active sa disparition en abaissant la température vers 60°. Le liquide jaune qui résulte de ce traitement acidulé par l'acide nitrique, précipite abondamment par le nitrate d'argent. avec formation de chlorure.

Acidulé par l'acide sulfurique, et abandonné au repos - il se dépose un précipité cristallin, d'aspect jaune et qui vu au microscope se trouve constitué par un amas d'aiguilles - Il donne avec les alcalis des solutions rouges - qui deviennent fluorescentes avec le temps. bouilli avec de l'eau, il donne une solution jaune qui devient fluorescente au contact immédiat d'une solution de potasse. Un accident est venu interrompre la suite des recherches - la liqueur avait été enfermée dans un flacon qui s'est cassé. Il y a peine quelques jours j'ai fait une nouvelle préparation sur une plus grande quantité pour étudier la masse cristallisée.

Toutefois sans attendre la précipitation qui est très incomplète - fort longue - et dépend de la température ambiante. ~~J~~ On peut procéder comme il suit. La liqueur encore chaude est ~~ac~~ acidulée par l'acide sulfurique, et épuisée par la benzine. a 5 ou 6 reprises pour enlever la résorcine. On l'agite ensuite avec l'éther. jusqu'à ce que le dernier n'enlève plus rien. ou du moins très peu de chose, ce que l'on reconnait. a sa coloration. La solution éthérée d'un rouge foncé distillée laisse une masse sirupeuse qui finit par abandonner des cristaux. Cette masse introduite dans une cornue est épuisée par la benzine bouillante. elle devient peu a peu brune - tandis que la benzine, se charge d'~~une~~ substance qu'elle abandonne par refroidissement, sous la forme d'aiguilles cristallines. recristallisée dans la benzine. ces aiguilles se scindent en deux portions, l'une brune - qui contient du chlore présente les propriétés de la matière que nous décrirons bientôt, l'autre qui se dissout. Les aiguilles qui se déposent fondent après cristallisation dans le chloroforme a 60°. Le point de fusion situé si bas. semblait indiquer un mélange plustôt qu'une combinaison. - Les aiguilles furent soumises a un second traitement. après dessication dans le vide. le point de fusion. s'est élevé a 108°. Dans le but de constater la pureté de ces cristaux j'ai recommencé une 4me cristallisation. mais le temps est venu déranger mes expériences une solution benzénique des cristaux placée a la cave, et qui avait donné des indices de cristallisation - a refusé jusqu'ici de cristalliser.

Les quelques expériences que j'ai pu faire sur une petite quantité de cristaux étaient de nature a montrer que j'avais à faire a un mélange, et non a une combinaison.

N° 19.

Les cristaux de 1er jet donnent avec l'eau froide une solution incolore, qui jaunit à l'air, et donne avec les alcalis une fluorescence verte très intense. Ils contiennent du chlore —.
Les cristaux de second jet donnent des solutions, moins colorées et développent une fluorescence moins marquée, et lente à se produire — comme les précédents ils contiennent du chlore.
Enfin abandonnés à l'air ils ne tardent pas à rougir —
Le partage de la matière cristalline que je viens de signaler, semble être dû à l'eau d'hydratation de la matière, qu'elle retient avec énergie.
De fait n'étant pas prévenu de cette avidité, je n'ai pas pris soin de deshydrater les dissolvants. J'ai constaté depuis plusieurs faits qui semblent le prouver. — ainsi la matière qui se dépose de la benzine séchée dans le vide, est à peu près insoluble. ~~[illegible]~~ dans l'éther sec — si on se rappelle que la liqueur primitive avait été agitée avec l'éther et que c'est la solution éthérée qui a servi de point de départ, on en déduira que c'est un hydrate qui est entré en dissolution. Au contact de la benzine, il se dissocie, un partage s'établit, à la suite duquel une partie de la matière, dans un état d'hydratation affaibli entre en dissolution, tandis qu'une seconde se dépose entraînant la majeure partie de l'eau.
Il semble toutefois que même au contact de la benzine, les choses soient plus compliquées à la suite de toutes ces dissolutions, la benzine renfermait de l'acide chlorhydrique — et le résidu noir qui se dépose cède le même acide à un courant d'air.
2me Expérience. Une solution préparée comme il a été dit page 15 a été enfermée dans un flacon. cette solution a d'abord manifesté une fluorescence, assez intense. Au bout de quelques semaines cette fluorescence a disparu. il s'est déposé quelques flocons jaunes et la liqueur précipitait par le nitrate d'argent en solution nitrique.
Outre les 2 expériences que je viens de citer, j'en ai fait une troisième plus probante.
Dans un ballon on verse un mélange moléculaire de résorcine et de chloral. préalablement pulvérisé. le mélange est recouvert d'une couche de benzine, et le ballon adapté à un réfrigérant ascendant droit. On chauffe au B.M. bouillant. tout d'abord il ne se dégage rien. mais au bout d'une heure de chauffe — les gaz qui se dégagent ont une odeur piquante, si l'on adapte un tube contenant du nitrate d'argent acidulé. Il se dépose du chlorure d'argent.
Cependant le dégagement n'est pas régulier, et se fait par intermittence ce qui tient sans doute, à la dissociation de quelque hydrate d'acide chlorhydrique — de fait. la benzine. à la sortie du ballon est saturée de cet acide, qu'elle abandonne à l'air. ~~sous~~.
Il reste au fond du ballon une masse noire, solide. Il est évident qu'ici la réaction. est plus complexe que dans les cas précédents.
Barth et Weidel ont en effet montré, qu'au contact de de l'acide chlorhydrique, la résorcine. pouvait se deshydrater — il est donc probable que cette matière de nature résineuse — renfermait de semblables produits de deshydratation.
Quoiqu'il en soit. la mise en liberté de l'acide chlorhydrique avait été constatée et dans l'équation
$C^2HCl.Cl^2 + C^{12}H^6O^4 = C^2HCl, Cl^1 \, {C^{12}H^5O^4 \atop C^{12}H^5O^4} + 2HCl.$
Il ne restait qu'à prouver l'existence du ~~[illegible]~~ dernier terme

N° 20.

Le Dérivé chloré constitue un dérivé du triphénylméthane.

$$C^2HCl \begin{array}{l} \diagup C^{12}H^5O^4 \\ \diagdown C^{12}H^5O^4 \end{array}$$

Comme il est fluorescent et qu'on pourrait espérer le transformer en dérivé hydraté.

$$C^2H^2O^2 \begin{array}{l} \diagup C^{12}H^5O^4 \\ \diagdown C^{12}H^5O^4 \end{array}$$

par le carbonate de soude en solution étendue, ou par les sels d'argent, on conçoit l'intérêt qu'avait pour la théorie des phtaléines un semblable corps, possédant des propriétés dichroïques.

Avant les travaux, aujourd'hui classiques de Baeyer sur les phtaléines, on formulait la réaction de l'anhydride phtalique sur le phénol comme il suit.

$$C^{12}H^4 \begin{array}{l} \diagup C^2O^2 \\ \diagdown C^2O^2 \end{array} > O^2 + 2C^{12}H^5O^2H = C^{12}H^4 \begin{array}{l} \diagup C^2O^2 - C^{12}H^4O^2H \\ \diagdown C^2O^2 - C^{12}H^4O^2H \end{array} + H^2O^2.$$

équation qui représentait la formation de la phtaléine du phénol. Si à ce composé on enlève une molécule d'eau on a la fluorescéine

$$C^{12}H^4 \begin{array}{l} \diagup C^2O^2 - C^{12}H^4 \\ \diagdown C^2O^2 - C^{12}H \end{array} > O^2.$$

du dit phénol. ~~inconnu~~ qui est inconnue.

Avec un phénol polyvalent, tel que la résorcine ou ses isomères — on avait pour la phtaléine la formule

$$C^{12}H^4 \begin{array}{l} \diagup C^2O^2 - C^{12}H^5O^4 \\ \diagdown C^2O^2 - C^{12}H^5O^4. \end{array}$$

qui par perte d'une molécule d'eau donne la fluorescéine ordinaire —

$$C^{12}H^4 \begin{array}{l} \diagup C^2O^2 - C^{12}H^4O^2 \\ \diagdown C^2O^2 - C^{12}H^4O^2 \end{array} > O^2.$$

mais comme avec un phénol polyvalent, en même temps que la phtaléine se forme, elle subit une deshydratation, et que cette propriété n'appartient qu'à ces derniers on n'a pas cru devoir conserver, le mot fluorescéine aux produits de deshydratation, et on les a tous désignés sous le nom de phtaléine. c'est là comme on le voit une confusion. Il est en effet évident que la phtaléine du phénol n'est nullement semblable à la phtaléine de la résorcine du pyrogallol etc.

Baeyer le premier a rangé tous ces composés, à côté du triphénylméthane et cela par les réactions suivantes.

Partons du chlorure phtalique, et faisons le réagir sur la benzine. d'après Baeyer la réaction ne se passe pas comme il suit.

$$C^{12}H^4 \begin{array}{l} \diagup C^2O^2Cl \\ \diagdown C^2O^2Cl \end{array} + 2C^{12}H^6 = C^{12}H^4 \begin{array}{l} \diagup C^2O^2 - C^{12}H^5 \\ \diagdown C^2O^2 - C^{12}H^5 \end{array} + 2HCl.$$

mais bien comme.

$$C^{12}H^4 \begin{array}{l} \diagup C^2O^2 - O^2 \\ \diagdown C^2Cl^2 \end{array}\Big] + 2C^{12}H^6 = C^{12}H^4 \begin{array}{l} \diagup C^2O^2 - O^2 \\ \diagdown C^2 \begin{array}{l} - C^{12}H^5 \\ \diagdown C^{12}H^5 \end{array} \end{array}\Big] + 2HCl.$$

en résumé le chlorure de phtalyle, n'aurait pas pour formule

$$C^{12}H^4 \begin{array}{l} \diagup C^2O^2 - Cl \\ \diagdown C^2O^2 - Cl \end{array}$$

mais

$$C^{12}H^4 \begin{array}{l} \diagup C^2O^2 \\ \diagdown C^2 \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{array} \end{array} > O^2$$

si ~~[illegible]~~. telle n'est pas sa constitution à l'état libre, du moins Bayer admet que le Chlorure (1). subit une transposition moléculaire et échange en (2) au moment où il entre en combinaison avec la benzine. Ces idées sont appuyées par les expériences suivantes.
La phtalophénone traitée par la potasse alcoolique. donne un acide alcool. par fixation de H^2O^2.

$$C^{12}H^4 \begin{matrix} C^2O^2 \text{---} \\ C^2 \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \end{matrix} O^2 + H^2O^2 = C^{12}H^4 \begin{matrix} C^2O^4H \\ C^2O^2H \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \end{matrix}$$

réduit par le Zinc en solution sodique, cet acide perd la fonction la fonction alcoolique - d'où vient.

$$C^{12}H^4 \begin{matrix} C^2O^4H. \\ C^2H \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \end{matrix}$$

que la baryte à chaud. change par perte d'acide carbonique, en un carbure, identique au triphénylméthane.

$$C^{12}H^4 \begin{matrix} -H \\ CH \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \end{matrix} = C^2H \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix}$$

obtenu par l'action du mercure phényle, sur le toluène bichloré.

$$C^{12}H^5 C^2HCl^2 + 2C^{12}H^5Hg = C^2H(C^{12}H^5)^3 + 2HgCl.$$

Suivons la route inverse et prenons pour point de départ le dit carbure pour arriver à la phtalophénone. il faudrait fixer O^2 sur le triphénylméthane -. ce qui donnerait un alcool tertiaire

$$(a)\quad C^{12}H^5 C^2O^2H \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5. \end{matrix}$$

fixer. de l'acide carbonique - sur ce corps - ce qui donnerait un acide alcool identique au précédent.

$$(a)\quad C^{12}H^4 \begin{matrix} C^2O^4H \\ C^2O^2H \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \end{matrix}$$

qui deshydraté donnerait la phtalophénone.

$$C^{12}H^4 \begin{matrix} C^2O^2 \text{---} \\ C^2 \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \end{matrix} O^2$$

Comme la fixation.
d'acide carbonique sur (a) n'est pas peut-être chose facile.
on pourrait. prendre pour point de départ. l'acide Benzoïque et la Benzophénone - et deshydrater ce mélange par l'anhydride phosphorique ou l'acide sulfurique. on aurait alors -

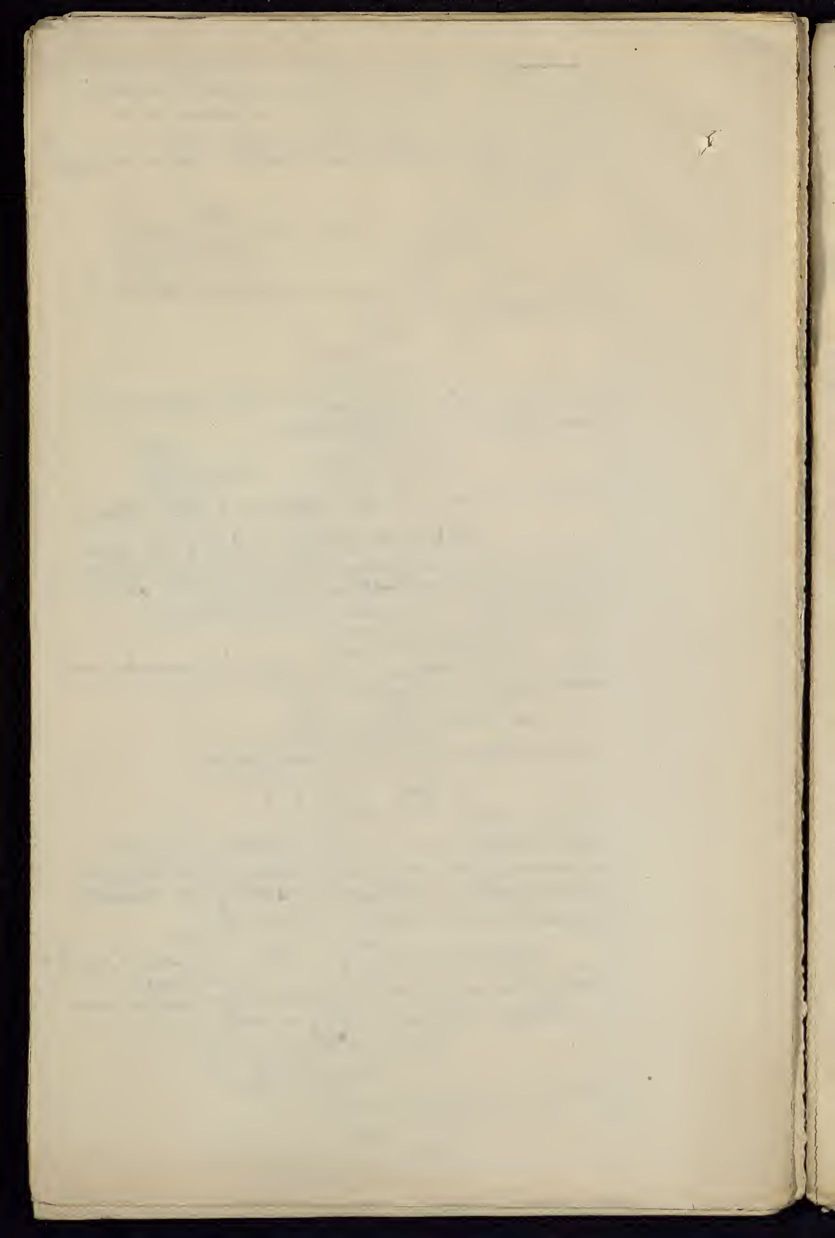
$$C^{12}H^5 C^2O^4H + C^2O^2 \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} = C^{12}H^4 \begin{matrix} C^2O^2 \text{---} \\ C^2 \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \end{matrix} O^2 + H^2O^2$$

Dans l'un comme dans l'autre cas, le point de départ serait un dérivé du méthane. En nitrant ce dérivé on aurait.

$$C^{12}H^4 \begin{matrix} C^2O^2 \text{---} \\ C^2 \begin{matrix} C^{12}H^4AzO^4 \\ C^{12}H^4AzO^4 \end{matrix} \end{matrix} O^2.$$

qui réduit donnerait le dérivé amidé.

$$C^{12}H^4 \begin{matrix} C^2O^2 \text{---} \\ C^2 \begin{matrix} C^{12}H^4\text{-}AzH^2 \\ C^{12}H^4\text{-}AzH^2 \end{matrix} \end{matrix} O^2$$



N° 22.

Le dérivé amidé soumis à la réaction de Griess fournirait le diazoïque correspondant que l'eau, décomposerait donnant enfin la phtaléine du phénol.

$$C^{12}H^{4} \begin{cases} C^{2}O^{2} \\ C^{2} \begin{cases} C^{12}H^{4}O^{2}H \\ C^{12}H^{4}O^{2}H \end{cases} \end{cases} O^{2}$$

or Bayer n'a suivi aucune de ces routes, pour arriver à la synthèse de la phtaléine du phénol. Il est parti de la phtalophénone qu'il a obtenu, comme il a été dit plus haut, par l'action du chlorure de phtalyle sur le benzine, qu'il a nitré, changé en dérivé amidé et dont le nitrate diazoïque bouilli avec l'eau lui a donné la phtaléine du phénol; mais cette synthèse propre à nous démontrer que la phtaléine peut être obtenue synthétiquement, ne saurait nous éclairer sur sa constitution, il y a un point critique, et ce point est précisément le corps qui a servi de pivot.

De ce que par suite des réactions, nombreuses la phtalophénone donne comme résultat final, du triphénylméthane. on ne peut en déduire que le chlorure phtalique a subi une transposition moléculaire. Ce serait admettre alors, qu'au cours de cette longue série de modifications, que Bayer lui a fait subir, la molécule est demeurée intégrale et n'a subi aucun changement, ce qui est loin d'être prouvé.

Ces formules expriment donc comme d'ailleurs toutes les formules schématiques le mode de dédoublement de la molécule par rapport aux réactifs employés. mais ne peuvent montrer, qu'en entrant en combinaison avec la benzine le chlorure phtalique change de constitution. de même l'anhydride du même acide. que de

$$C^{12}H^{4} \begin{cases} C^{2}O^{2} \\ C^{2}O^{2} \end{cases} \text{ devient. } C^{12}H^{4} \begin{cases} C^{2}O^{2} \\ C^{2} \end{cases} O^{2} ~~\text{en prenant } O^{2}~~$$

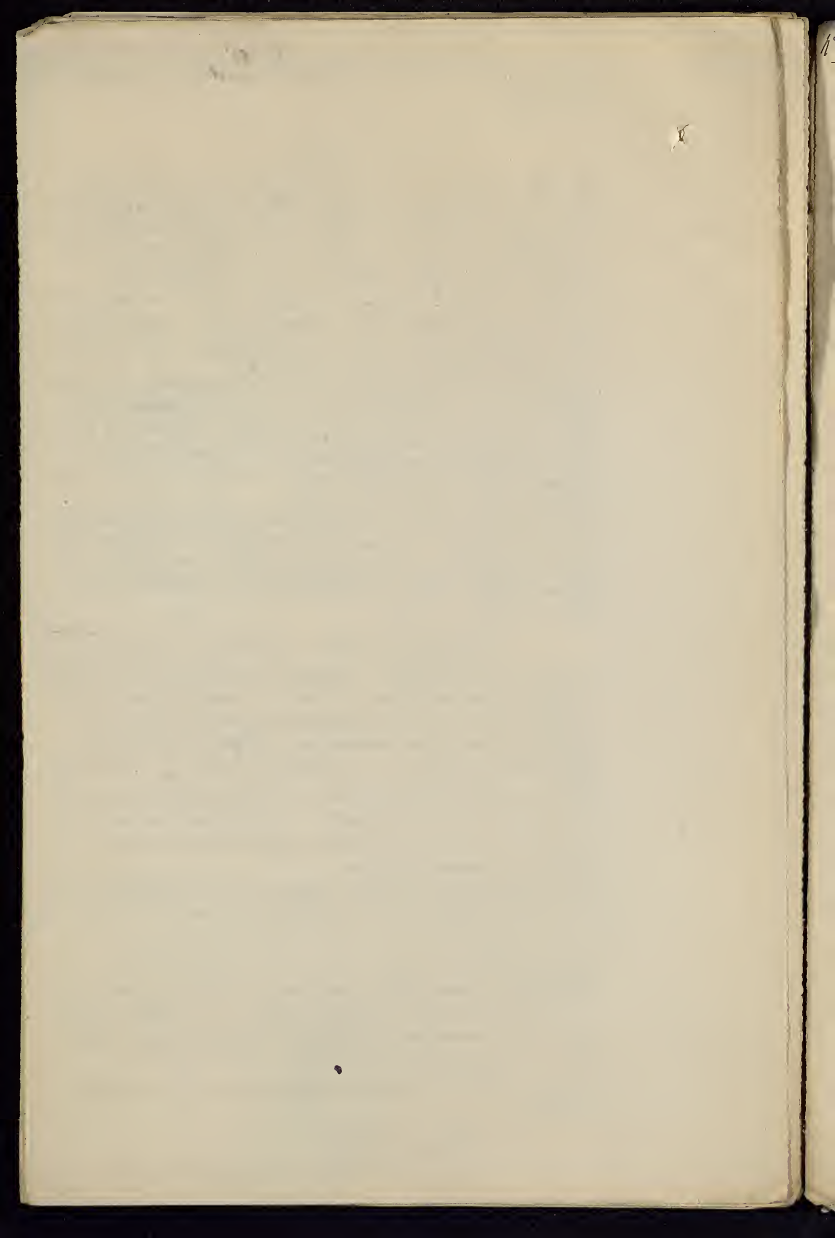
à l'appui de la transposition moléculaire on peut invoquer. que les réactions des anhydrides sont mal connues, doivent être complexes, et relever des aldéhydes, bien que ce point soit admis par plusieurs chimistes, qui rapprochent les anhydrides des aldéhydes, et qui par conséquent présenteraient des réactions aussi multiples que ces derniers, réactions toujours liées au principe du travail maximum. il n'en est pas moins vrai que ceci manque de preuves irréfutables. toutefois jusqu'à mieux. nous servirons de ces formules, qui auront l'avantage de nous guider dans ce labyrinthe de matières colorantes.

telles qu'elles ont été formulées par Bayer, elles se prêtent facilement à la démonstration de la plupart de leurs réactions, ce qui sans doute n'a pas peu contribué à les faire admettre. voici quelques-unes de leurs propriétés, que nous retrouverons dans la matière que je décrirai.

l'hydrogène naissant dégagé par l'action de la soude alcoolique, sur la poudre de zinc. change les phtaléines en une solution incolore qui acidulée laisse se déposer un corps en aiguilles incolores. Ces dérivés portent le nom de phtalines.

Leur formule générale s'exprime en désignant par R un phénol quelconque.

$$C^{12}H^{4} \begin{cases} C^{2}H\text{-}R^{2} \\ C^{2}O^{4}H. \end{cases}$$



L'acide chromique les oxyde, et reproduit les phtaléines en déterminant une ~~oxydation~~. et fixation de O^2 et une élimination de H^2O^2.

$$C^{12}H^4 \begin{cases} C^2 = R^2 — \\ C^2O^2 — \end{cases} O^2$$

L'hydrogène dégagé de l'amalgame de sodium provoque une réduction et une ~~substitution~~ addition de H^5 ~~a~~: d'où naît les phtalols. composés qui contiennent dès lors une fonction alcoolique primaire.

$$C^{12}H^4 \begin{cases} C^2H - R^2 \\ C^2H^2O^2H^2 \end{cases}$$

Les phtalols à leur tour par oxydation régénèrent les phtaléines.
Les déshydratants énergiques enlèvent aux phtaléines une molécule d'eau, ce qui donne de nouveaux dérivés les phtaléidines.

$$C^{12}H^4 \begin{cases} C^2H - R^2 \\ C^2O^4H \end{cases} = H^2O^2 + C^{12}H^4 \begin{cases} C^2 - (R^2 - H) \\ C^2O^2H \end{cases}$$

Tel est le cas de la phtaléine du phénol.

$$C^{12}H^4 \begin{cases} C^2H \begin{cases} C^{12}H^5O^2 \\ C^{12}H^5O^2 \end{cases} \\ C^2O^4H \end{cases} - H^2O^2 = C^{12}H^4 \begin{cases} C^2 \begin{cases} C^{12}H^5O^2 \\ C^{12}H^4O^2 \end{cases} \\ -C^2O^2H \end{cases}$$

Ces composés renferment une fonction alcoolique tertiaire. Elles fixent l'hydrogène naissant, pour donner les hydrophtaléidines, ces dérivés au contact de l'air perdent rapidement l'hydrogène s'oxydent. d'où dérivent encore une nouvelle classe de corps. les Phtaléidéines soit.

$$C^{12}H^4 \begin{cases} C^2O^2 \begin{cases} C^{12}H^5O^2 \\ C^{12}H^5O^2 \end{cases} \\ C^2O^2H. \end{cases}$$

alcool tertiaire de nature acétonique.
Une autre preuve que les matières fluorescentes peuvent être rattachées au triphénylméthane a été fournie par Oscar Doebner
Le toluène ~~chauffé~~ additionné d'un peu d'iode et traversé à l'ébullition par un courant de chlore — donne plusieurs dérivés dans lesquels l'élément halogène est substitué dans le carbure dissymétrique — l'un de ces dérivés.

$$C^{12}H^5 - C^2Cl^3.$$

Chauffé avec le phénol donne lieu à une réaction très vive par un traitement approprié on isole un corps que l'auteur représente par la formule.

$$C^{12}H^5 - C^2 \begin{cases} C^{12}H^5O^2 \\ C^{12}H^5O^2 \\ O^2H. \end{cases}$$

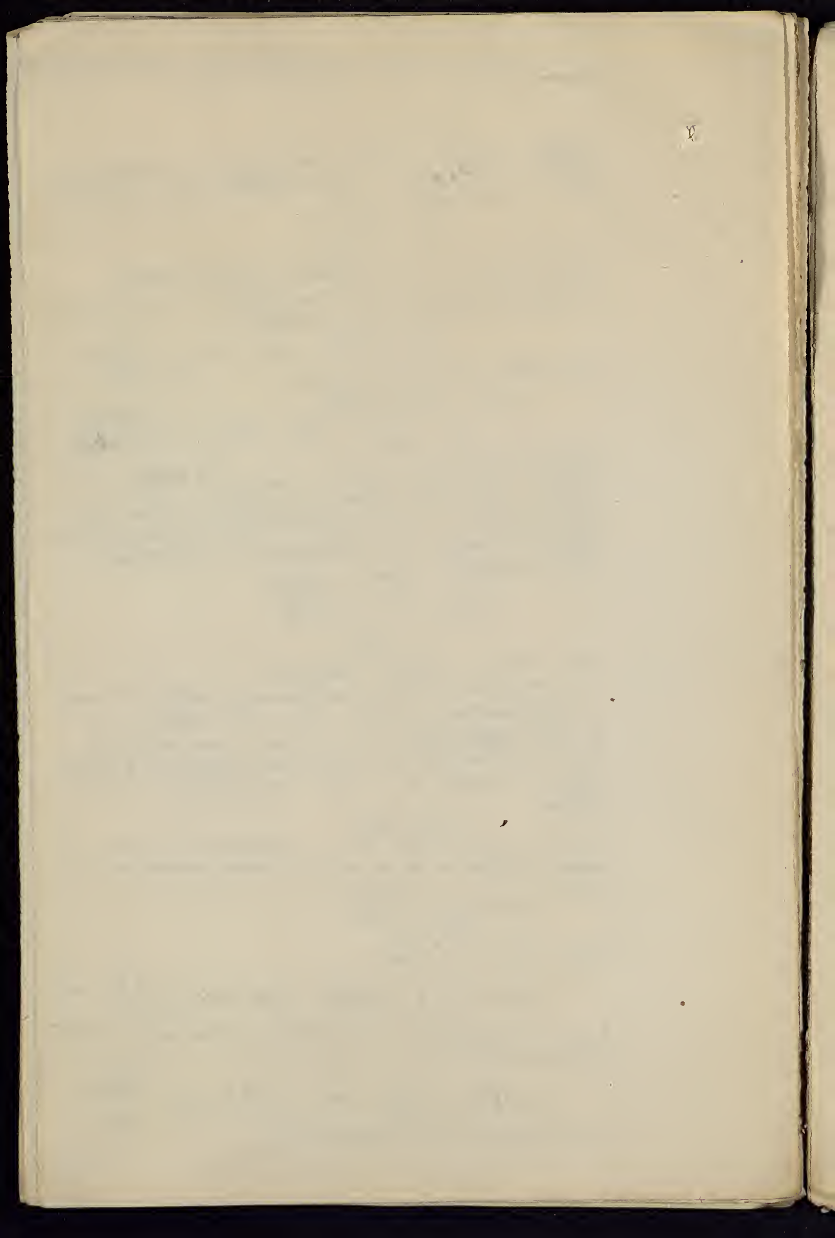
et formé d'après l'équation.

$$C^{12}H^5 - C^2Cl^3 + 2\ C^{12}H^6O^2 = C^{12}H^5 - C^2Cl \begin{cases} C^{12}H^5O^2 \\ C^{12}H^5O^2 \end{cases} + 2HCl$$

le composé au contact de l'eau perdrait son chlore. d'où viendrait le corps précédent. c.à.d.

$$C^{12}H^5 - C^2Cl \begin{cases} C^{12}H^5O^2 \\ C^{12}H^5O^2 \end{cases} + HO^2 = C^{12}H^5 - C^2 \begin{cases} C^{12}H^5O^2 \\ C^{12}H^5O^2 \\ O^2H. \end{cases}$$

Soit le triphénylcarbinol dihydroxylé



Il constitue une poudre rouge brique amorphe que l'auteur n'a pu amener à cristalliser nettement.
réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, en solution alcoolique. il échange le groupe O^2H contre H, d'où vient le triphenylmethane bihydroxylé

$$H-C^2 \begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5O^2 \\ C^{12}H^5O^2 \end{cases}$$

Par fusion potassique il se dégage de la benzine et il reste le dioxybenzophénone —

$$C^{12}H^5-HO^2C^2 \begin{cases} C^{12}H^5O^2 \\ C^{12}H^5O^2 \end{cases} = C^{12}H^6 + C^2O^2 \begin{cases} C^{12}H^5O^2 \\ C^{12}H^5O^2 \end{cases}$$

Enfin une réaction secondaire scinde le dioxybenzophénone en acide paroxybenzoïque et phénol.

$$C^2O^2 \begin{cases} C^{12}H^5O^2 \\ C^{12}H^5O^2 \end{cases} + H^2O^2 = C^{12}H^4 \begin{cases} O^2H \\ C^2O^4H_4 \end{cases} + C^{12}H^5O^2H.$$

La résorcine a donné à Dœbner, un résultat analogue. le dérivé obtenu est le triphenylcarbinol tétrahydroxylé.

$$HO^2-C^2 \begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5O^4 \\ C^{12}H^5O^4 \end{cases}$$

Il possède une belle fluorescence verte, toutefois elle est moins intense qu'avec la fluorescéine. elle donne les réactions que j'ai décrites avec l'hydrogène naissant. etc —.
Revenons aux formules de Baeyer et prenons comme exemple la fluorescéine de la résorcine. soit.

$$C^{12}H^4 \begin{cases} C^2O^2 \text{———————} \\ C^2 \begin{cases} C^{12}H^3-O^2H \\ \quad O^2 \\ C^{12}H^4-O^2H \end{cases} \end{cases} O^2$$

on peut se demander quel est le groupe fluorescent dans cette molécule est-ce —

$$C^{12}H^4 \begin{cases} C^2O^2 \text{—} \\ C^2 \text{—} \end{cases} O^2$$

ou —

$$\begin{matrix} C^{12}H^3-O^2H \\ O^2 \\ C^{12}H^3-O^2H. \end{matrix}$$

Je suis porté à croire que le second terme constitue l'élément fluorescent et que l'intensité de la fluorescence est la conséquence de la complication moléculaire.
En effet le composé de Dœbner, obtenu avec le phénol n'est pas fluorescent. il a pour formule

$$C^{12}H^5-C^2O^2H \begin{cases} C^{12}H^4O^2H \\ C^{12}H^4O^2H. \end{cases}$$

si dans le phenol nous remplaçons 2 H. par 2 HO^2. nous aurons la résorcine. benzine soit.

$$C^{12}H^5-C^2O^2H \begin{cases} C^{12}H^3(O^2H)^2 \\ C^{12}H^3(O^2H)^2 \end{cases}$$

qui elle est fluorescente. l'élément fluorescent nous apparait donc comme résidant dans le groupe

$$\begin{matrix} C^{12}H^3(O^2H)^2 \\ C^{12}H^3(O^2H)^2 \end{matrix}$$

№ 25.

L'expérience suivante vient à l'appui de ce que j'ai avancé.
En chauffant de la résorcine un peu au dessus de son point de fusion et la maintenant en cet état pendant un 1/4 d'heure. j'ai observé qu'une partie se volatilisait, se condensait, en belles aiguilles incolores — tandis qu'il restait dans le fond du matras une masse de couleur brun peu foncé. cette masse reprise par un dissolvant anhydre tel que l'éther acétique, et additionné d'une goutte d'une solution alcoolique de potasse. a développé aussitôt une belle fluorescence verte.
Dans ces conditions on ne peut invoquer ni modifications survenue par l'intermédiaire des réactifs ni décomposition de la molécule. La seule réaction admissible, est une deshydratation, de la molécule résorcinique, et la formation d'un éther ~~mixte~~ qui est à la résorcine. ce que ~~[illegible]~~ l'alcool diéthylénique est au glycol. c. a d.

$$C^4H^4 - O^2H \diagdown O^2 \quad C^4H^4 \diagup O^2H \qquad - \qquad C^{12}H^4 - O^2H \diagdown O^2 \quad C^{12}H^4 \diagup O^2H$$

(malgré qu'en théorie atomique on admette que les dérivés ortho possèdent spécialement la faculté de perdre H^2O^2). Ce corps a été découvert par Barth et Weidel. en faisant agir HCl. sur la résorcine en tube scellé.
Dans la fluorescéine, dérivée de la résorcine, on peut donc admettre que l'existence de ce corps constituant le noyau fluoresant.
D'où la fluorescence est fonction, d'une facilité plus ou moins grande, de perte d'une molécule d'eau, et cette facilité est comme on le sait fonction elle même, du nombre de fonctions phénoliques — toutefois. la nature du phénol semble jouer un rôle capital. comme le prouvent les essais comparatifs que j'ai fait avec le phénol — la résorcine — la pyrocatéchine et l'hydroquinone.
A une solution alcoolique de phénol et de chloral. contenant ces corps dans les rapports de leurs poids moléculaires. on ajoute peu à peu une solution de ~~bi~~ soude au 1/10me. tout d'abord pas de changement. la liqueur devient jaune — en forçant la dose d'alcali. le mélange brunit et laisse apparaître une légère fluorescence.
Au contraire la résorcine, dans les mêmes conditions, donne aussitôt naissance à une fluorescence d'une intensité considérable quoique bien plus faible que celle de la fluorescéine ordinaire.
L'hydroquinone — développe une coloration rouge avec le dépôt de séparé un précipité brun rouge.
Quand à la pyrocatéchine. les résultats sont à peu près les mêmes, mais, la liqueur offre une coloration brune, et laisse déposer un précipité noir.
Enfin pour tirer parti de cette réaction, facile s'opérant à la température ordinaire. j'avais résolu d'exposer de semblables mélanges à l'action des rayons solaires. dont l'ensemble constitue la lumière blanche pour m'assurer si la nature des dits rayons ne jouerait pas un certain rôle dans la détermination de la fluorescence. Je n'ai pas poursuivi cette expérience (que je me propose de reprendre) faute de prismes et surtout de chambre noire.
Ces expériences conduisaient donc à la conclusion suivante c'est que outre la faculté de pouvoir perdre H^2O^2. la nature du phénol n'était pas indifférente à la fluorescence.

N° 26.

L'introduction de différents groupes, ou la présence simultanée de ces derniers. et du composé.

$$\begin{matrix} C^{12}H^{4} < O^2H \\ \quad\quad > O^2 \\ C^{12}H^{4} < O^2H \end{matrix}$$

peut aussi jouer un grand rôle dans la fluorescence, en prédisposant la molécule à une perte de H^2O^2.
Ainsi le composé de Doebner- est moins fluorescent que la fluorescéine de Bayer- et plus fluorescent. que les deux corps.

$$C^2HCl < \begin{matrix} C^{12}H^5O^4 \\ C^{12}H^5O^4 \end{matrix} \quad et. \quad C^2H^2O^2 < \begin{matrix} C^{12}H^5O^4 \\ C^{12}H^5O^4 \end{matrix}$$

que je décrirai bientôt.
d'où l'on conclut que la fluorescence est aussi fonction. de la complication moléculaire, du moins. pour la résorcine.
Après avoir exposé les idées qui m'avaient poussé à faire cette petite étude sur les fluorescéine venons aux composés.

$$C^2HCl < \begin{matrix} C^{12}H^5O^4 \\ C^{12}H^5O^4 \end{matrix} - C^2H^2O^2 < \begin{matrix} C^{12}H^5O^4 \\ C^{12}H^5O^4 \end{matrix} \quad et. \quad \begin{matrix} C^{12}H^5O^4 \\ > \\ C^{12}H^5O^4 \end{matrix}$$

Dans ce qui précède j'ai dit que la réaction de Reimer. développait une coloration rouge aussi bien à froid, qu'à chaud. J'ai dit aussi la série d'expériences. qui m'avait amené à envisager la réaction. comme se passant entre le chloroforme et la résorcine. et que j'ai formulé ainsi qu'il suit.

$$C^2HCl.Cl^2 + 2\,C^{12}H^6O^4 = 2\,HCl. + C^2HCl < \begin{matrix} C^{12}H^5O^4 \\ C^{12}H^5O^4 \end{matrix}$$

et que dans cette équation. l'un des termes avait été trouvé.
Pour obtenir le second, dérivé du diphénylméthane. J'ai opéré comme ~~de suite~~ la manière suivante.
Dans deux litres d'eau on dissout. résorcine. 50^{gr} potasse 45^{gr}. le mélange est enfermé dans un ballon. et ce dernier adapté à un réfrigérant ascendant. La solution est chauffée vers 80° on fait. arriver. par petites portions, 50^{cc} de chloroforme. Au bout de 2h. de chauffe on incline le réfrigérant, et on distille l'excès de chloroforme. Après refroidissement on acidule par l'acide sulfurique. et ~~ainsi~~ on l'enferme dans un flacon que l'on abandonne à lui même.
Peu à peu elle perd. sa coloration rouge intense abandonne des flocons. ~~rouges~~. jaunes qui se tassent au fond du flacon. Lorsque la proportion ne semble plus augmenter, on siphonne la liqueur le résidu est lavé à l'eau. J'ai dû renoncer à des lavages fréquents pour enlever les substances étrangères- d'ailleurs. ce n'est que difficilement que l'eau peut la pénétrer. et de plus elle se modifie. à tous les traitements une portion entre en solution. de telle sorte que si l'on commence une purification. avec. 20^{gr} de substance. à la fin des traitements on n'a plus que 4 ou 5^{gr} de matière ne laissant pas de résidu à la calcination.
Le procédé qui m'a le mieux. réussi consistait à jeter la masse sur un dialyseur. après un ou deux lavages, pour la priver de la majeure partie de l'eau-mère. Dans ces conditions. la portion qui entre en dissolution. est faible, et, avec le temps, on finit par avoir une substance ne laissant pas de résidu à la calcination.
Desséchée à l'air et puis à 100° elle se présente sous la forme d'une poudre brune, constituée par des grains. d'une teinte variable

N° 27.

du rouge brique au brun noir, elle est insoluble dans l'eau, soluble dans ~~l'eau~~ l'alcool, insoluble dans l'éther le chloroforme. la benzine le pétrole — etc. Placé sous l'eau a la surface de la quelle on reçoit un faisceau de lumière elle apparait avec un éclat métallique et des reflets cantharidés faibles.
Tous les efforts tentés pour l'amener a cristallisation ont échoué, tous les dissolvants l'abandonnent, sous la forme d'une poudre ~~brune~~ qui vue au microscope, est constituée par de petits grains arrondis.
Elle contient du chlore quoique en très faible quantité; une moyenne de 3 analyses m'a conduit a 10% de chlorure d'argent. tandis que la quantité de chlorure calculée pour la formule.

$$C^2HCl.(C^{11}H^5O^4)^2.$$

est de 53.95% —.
Le dosage du carbone. a donné comme moyenne. 65.35. et les quantités calculées pour les formules.

$$C^2O^2-(C^{11}H^5O^4)^2. \quad C^{12}H^5O^4-C^{12}H^5O^4 = C^{24}H^{10}O^8$$

sont 63.41 % pour la 1ère et 66.192% pour la seconde.
Les résultats analytiques conduisaient donc a admettre que le composé obtenu était $C^{24}H^{10}O^8$. et la présence d'une petite quantité de dérivé chloré, expliquait la différence entre les percentages en carbone. Elle montrait aussi que le dérivé chloré avait perdu du carbone et de l'acide chlorhydrique.
Ceci n'a rien de bien surprenant, les recherches de Tilly sur les quelles nous aurons à revenir ont montré l'instabilité de semblables combinaisons avec les éléments halogènes.
J'ai alors tenté de séparer les deux produits, et pour cela je me suis adressé aux dissolvants usuels, tels que l'éther chloroforme. a l'état anhydre ils n'enlèvent presque rien. même a chaud. Quand a la benzine j'ai dû renoncer a son emploi; a froid elle ne dissout rien. et a l'ébullition il y a mise en liberté d'acide chlorhydrique. ce qui vient corroborer l'instabilité du groupe C^2HCl.
Ne pouvant la faire entrer en dissolution sans la décomposer, j'essayai alors de la transformer, en un corps unique, mes vues se portaient sur le chlore. m'inspirant des recherches de Tilly et des observations faites sur la même matière. je traitai la substance, par une solution de carbonate de soude étendue et bouillante. la liqueur devient fluorescente et après deux heures ~~de~~ d'ébullition. j'acidulai il se déposa une poudre qui au microscope avait l'aspect de la précédente.
La potasse alcoolique en présence de la poussière de zinc a donné une liqueur incolore d'où j'espérais enfin voir se déposer des cristaux mais la liqueur absorbait l'oxygène avec une telle rapidité que je n'ai pu l'empêcher de se colorer en rose.
Même résultat avec le ~~zinc~~ hydrogène naissant dégagé du zinc et de l'acide sulfurique.
Enfin l'acide sulfureux décolore également la solution mais par le repos. elle abandonne une poudre rouge. amorphe.
Telle que je l'ai obtenue, elle ne fond ni se volatilise, à 300° elle se décompose abandonnant des vapeurs blanches — tandis qu'il se condense un liquide huileux rouge.
Distillée avec la poudre de zinc. il passe divers carbures gazeux et un liquide huileux jaunâtre, dont la proportion était trop faible pour pouvoir tenter une analyse.

chauffé avec de la potasse en solution concentrée, jusqu'a consistance sirupeuse de la masse, elle ne perd pas la couleur rouge, et la fluorescence après refroidissement la masse solide est traversée par des raies jaunes. En reprenant ~~la masse~~ par l'alcool. filtrant évaporant il reste un résidu salin jaune. qui après neutralisation. donne avec le perchlorure de fer une coloration ~~jaune~~ rouge brun. De cette masse je n'ai rien pu tirer de suffisamment net pour pouvoir l'analyser.

Si l'on pousse plus loin. l'action de la potasse. la masse brune devient rouge puis subitement sans que rien le fit prévoir attendu que la température était a peu près constante, la masse toute entière est devenue charbonneuse.

Le brôme. donne dans ses solutions acétiques un précipité rouge floconneux. Il en est de même avec l'iode.

Enfin l'acide nitrique l'attaque. mais cette attaque présente une particularité. Si a une solution. saturée de matière, on ajoute le 1/20 de son volume de son volume. d'acide nitrique ordinaire, d'abord on ne constate rien d'anormal. en chauffant, il arrive un moment ou subitement il se dégage ~~en~~ des torrents de vapeurs nitreuses. Il se sépare en même temps des flocons jaunes. ce moment d'effervescence passé le tout se redissout et si la proportion d'acide qui reste est suffisante la liqueur devient incolore. par le refroidissement il ne se dépose rien.

Si on l'attaque par l'acide nitrique fumant. elle s'y dissout. on obtient une solution. jaune, qui versée dans l'eau abandonne des flocons également jaunes. qui ont refusé de cristalliser.

Si a une solution. très étendue de substance dans l'alcool, on ajoute une trace d'alcali: il se fait une traînée d'une fluorescence verte très intense au bout de quelques minutes elle disparait, et fait place a une nouvelle teinte beaucoup plus faible que la précédente. En versant sur cette solution. une couche d'alcool. ce dernier. s'empare d'une substance fluorescente très intense.

Tout ceci cadre parfaitement avec un composé de nature telle que celui qui résulte d'une perte d'acide carbonique. et d'eau aux dépens.

de C^2HCl $\left\langle \begin{matrix} C^{11}H^5O^4 \\ C^{11}H^5O^4 \end{matrix} \right.$

Sur les difficultés de l'obtenir cristallisé venait donc se greffer une instabilité de la molécule.

J'ai naturellement pensé que la perte d'acide carbonique était fonction du poids d'alcali, employé; et pour éviter son action secondaire J'ai operé comme il suit

Dans un litre d'alcool. a 90° on dissout résorcine 25^{gr} chloral 30^{gr} le mélange est versé dans un flacon. et progressivement add^{nn} d'une solution. de potasse au 20me, jusqu'a ce qu'il se sépare une matière ~~brune~~ La liqueur devient presque aussitôt fluorescente et a l'inverse de ce qui s'était passé pour la ~~sol~~ même solution aqueuse la fluorescence ne disparait pas. lorsque la matière ~~a~~ menacé de vouloir se séparer l'alcool est distillé. Le résidu aqueux de couleur rouge intense. communique a l'éther une belle fluorescence distillé il a abandonné une masse jaune visqueuse, qui a refusé de cristalliser. Le liquide ~~aqu~~: résidu de la distillation. de l'alcool. a été versé dans une solution. étendue d'acide sulfurique. il s'est déposé une poudre jaunâtre qui redissoute dans l'alcool. a donné une solution brune. qui évaporée. dans le vide. a laissé une masse solide amorphe.

Toutefois j'ai dû abandonner ce procédé de purification; examinant la matière qui se trouvait sur le dialyseur, j'ai vu que la couche supérieure était d'un rouge assez ~~[illegible]~~ prononcé tandis qu'au dessous, elle avait conservé sa teinte primitive. L'eau du vase extérieur présentait une fluorescence qui allait en s'accentuant avec le temps, et donnait avec le nitrate d'argent un précipité abondant de chlorure. La couleur de la matière à la surface, et la présence de l'acide dans le vase extérieur, indiquait qu'au contact de l'air et de l'eau elle perdait de l'acide chlorhydrique.

J'ai alors repris la matière impure que j'ai dissous dans l'alcool la solution filtrée, évaporée, a laissé un résidu brun qui a été ~~[illegible]~~ desséché dans le vide. J'en ai alors brûlé un poids connu dans un courant d'oxygène. Après combustion complète qui a été menée comme pour une analyse ordinaire. J'ai trouvé un résidu de 1.50 %

Sur cette matière j'ai fait une série d'analyses qui ont surtout porté sur le carbone. les résultats obtenus ~~étaient~~ sont concordants.

La quantité de carbone. calculée pour la formule.

$$C^2HCl < \begin{matrix} C^{12}H^5O^4 \\ C^{12}H^5O^4 \end{matrix}$$

est 58.5365 %. et j'ai trouvé: déduction faite du poids des cendres laissées à l'incinération.

58,48 % — 59.25 % — 59.14 %

dont la moyenne est — 58,88 %. et s'accorde avec la quantité de carbone. théoriquement calculée. La légère différence en plus peut être attribuée à la difficulté des dosages rigoureux de carbone en présence d'un composé chloré. ou peut être aussi à la présence d'une trace du dérivé. $C^{24}H^{10}O^8$.

Quoiqu'il en soit, le procédé que je viens de décrire laissait dominer dans la liqueur — le composé:

$$C^2HCl < \begin{matrix} C^{12}H^5O^4 \\ C^{12}H^5O^4 \end{matrix}.$$

Le second membre de l'équation précédemment développée était trouvé. Dans le procédé au chloroforme et en opérant en présence d'un excès d'alcali il y avait donc une perte d'acide chlorhydrique et d'acide carbonique. c.à.d. que ledit composé s'était conduit. comme les produits d'addition de certains acides incomplets avec les acides. chlorhydrique ou bromhydrique.

Les propriétés que présente la poudre brune sont à peu près identiques aux précédentes. Amorphe — Incristallisable dégageant HCl. quand on vient à la chauffer avec un dissolvant bouillant vers 90°: tel que la benzine du commerce ou benzol. Insoluble dans l'éther le chloroforme, lorsqu'ils sont anhydres. Dissoute dans les alcalis cette solution présente des particularités. Neutralisée elle abandonne un abondant précipité aux premiers moments, mais peu à peu le précipité se tasse et se redissout en grande partie. La solution ainsi obtenue précipite par l'eau, les solutions salines etc .. et il se redissout en grande partie au sein même de la liqueur d'où il s'était déposé! Le meilleur précipitant est l'hydrogène naissant. Ainsi si dans une de ces solutions acides on plonge une lame de zinc, il se dépose un abondant précipité. Sans doute le gaz agit ici mécaniquement en divisant la matière qui se comporte, comme on le voit, comme une substance visqueuse et incristallisable.

Les solutions alcooliques ou éthérées sont aussi de nature à montrer l'insolubilité de la substance anhydre dans ces dissolvants

La matière telle qu'elle se dépose, et encore humide, au contact de l'éther se sépare en 3 couches — une inférieure aqueuse au dessus une couche brune poisseuse formée par la substance, et enfin l'éther qui a pris une couleur rouge, cet éther, décanté, et mis en digestion sur une couche de chlorure de calcium, laisse déposer la matière sous forme de flocons d'un rouge brique, tandis que le chlorure se liquéfie.

cette solution ~~est~~ aussi deshydratée précipite par l'addition d'éther humide, d'alcool etc. et l'hydrate qui se dépose sans doute dans ces conditions est de couleur jaune. cette expérience ~~est de nature~~ a montrer son avidité pour l'eau et son insolubilité dans les dissolvants lorsqu'elle est anhydre. Bien que ~~elle présente~~ ce mode de cristallisation soit peu avantageux, j'ai tout lieu de croire qu'il faudra l'employer pour obtenir une masse ~~totale~~ cristallisée.

l'eau qu'elle retient avec énergie s'oppose, sans doute, à la prise en cristaux. et de plus étant dans les réactions que j'ai indiquées, il est probable qu'elle agit aussi en décomposant la molécule avec mise en liberté d'acide chlorhydrique.

Quand aux solutions alcooliques, elles abandonnent difficilement l'eau et la solution se décolore à peine, ce qui indique que il retient toujours quelque combinaison hydratée.

Desséchée à l'air, elle est très peu soluble dans l'eau. si on ajoute un alcali elle donne rapidement une fluorescence verte. La fluorescence semble fonction d'une deshydratation. en tout cas elle apparait comme le résultat d'un équilibre entre l'alcali et l'eau.

1° Soit une solution de matière dans la soude étendue elle est fluorescente si à cette solution on ajoute de la lessive des savonniers, ~~elle aug~~ la fluorescence augmente progressivement, puis arrive un moment où elle disparait.

2° Une solution fluorescente, chauffée au B.M., perd peu à peu ses propriétés dichroïques à mesure que la concentration augmente.

Ces deux faits très-simples, le premier surtout, jettent une petite lumière sur la cause de la fluorescence. et nous montrent qu'elle est bien due à une deshydratation.

Partons du derivé chloré.

$$C^2HCl<\begin{matrix}C^{12}H^5O^4\\C^{12}H^5O^4\end{matrix}$$

étant donné ce qui a été dit sur la facilité avec laquelle elle perd HCl, nous pourrons admettre que la réaction débute par la substitution des éléments de l'eau à l'élément halogène. ce qui donne.

$$C^2HCl<\begin{matrix}C^{12}H^5O^4\\C^{12}H^5O^4\end{matrix} + KO^2H = C^2H^2O^2<\begin{matrix}C^{12}H^5O^4\\C^{12}H^5O^4\end{matrix} + KCl.$$

Enfin les faits constatés sur la stabilité du groupement $C^2H^2O^2$, nous autorisent à conclure, à une élimination de ~~HCl~~ C^2O^4 en présence d'une suffisante quantité d'alcali. mais avant d'atteindre ce but il se passe encore une action deshydratante c.a.d. que l'on a successivement.

1° $C^2HCl<\begin{matrix}C^{12}H^5O^4\\C^{12}H^5O^4\end{matrix} + KO^2H = KCl + C^2H^2O^2<\begin{matrix}C^{12}H^5O^4\\C^{12}H^5O^4\end{matrix}$

2° $C^2H^2O^2<\begin{matrix}C^{12}H^5O^4\\C^{12}H^5O^4\end{matrix} + KCl + KH^2O^2 = C^2H^2O^2<\begin{matrix}C^{12}H^3-O^2H\\C^{12}H^3 > \begin{matrix}O^2\\O^2H\end{matrix}\end{matrix} + (KCl + KHO^2 \cdot H^2O)$

et cette action ~~double due~~ peut être attribuée à la chaleur de formation de KCl et surtout de KHO^2 deshydratés

appuyé ...

Supposons un système constitué à la température ordinaire comme il a été dit plus haut; c. a. d. que l'on ait.

$$C^2H^2O^2 \lesssim \begin{matrix} C^{12}H^3 - O^2H \\ \quad \searrow O^2 \\ C^{12}H^3 \swarrow O^2H. \end{matrix} \quad - (KO^2H,\ HCl,\ H^2O^2)$$

Si le second terme avait une composition fixe et indépendante de la température, la chaleur serait sans action sur la fluorescence; On sait que la composition d'un hydrate varie avec la température.
Partant il est évident que l'équilibre qui s'était établi à la température ordinaire entre les 4 corps précédents variera aussi; supposons que cet hydrate se dissocie à la température du BM. la réaction marchera dans le sens du principe du travail maximum, et mettra, suivant le milieu, ou H^2O^2 en liberté par suite de la dissociation de l'hydrate potassique, ou KO^2H par suite d'une plus grande stabilité d'un composé plus hydraté; on aura

$$2KO^2H,\ H^2O^2 = (2KO^2H,\ H^2O^2) + H^2O^2$$

ou $$2KO^2H, H^2O^2 = (KO^2H, H^2O^2) + KO^2H.$$

Dans un cas comme dans l'autre, le phénomène provoquera un effet inverse il deviendra réversible. en effet il donnera.

$$C^2HO^2H \lesssim \begin{matrix} C^{12}H^3 - O^2H \\ \quad \searrow O^2 \\ C^{12}H^3 \swarrow O^2H \end{matrix} + H^2O^2 = C^{12}H^2O^2 \lesssim \begin{matrix} C^{12}H^3 - O^2H \\ \quad \searrow O^2H \\ C^{12}H^3 - O^2H \\ \quad \searrow O^2H. \end{matrix}$$

$$C^2H^2O^2 \lesssim \begin{matrix} C^{12}H^3 - O^2H \\ \quad \searrow O^2 \\ C^{12}H^3 \swarrow O^2H \end{matrix} + KHO^2 = C^{12}H^2O^2 \lesssim \begin{matrix} C^{12}H^3 - O^2H \\ \quad \searrow O^2K \\ C^{12}H^3 \lesssim O^2H \\ \quad O^2H. \end{matrix}$$

telle sera l'action de l'alcali lorsqu'il n'est pas en proportion par trop grande, il fera passer la fluorescence par un maximum et par un minimum en provoquant un phénomène inverse c.a.d. une hydratation.
Si la proportion d'alcali est considérable, comme celle que l'on est obligé d'ajouter, pour faire disparaître, à froid, la fluorescence, la réaction peut prendre une marche différente de la précédente. en effet l'action des alcalis se portant sur le groupe $C^2H^2O^2$ en détermine la séparation. On aura.

$$C^2H^2O^2 \lesssim \begin{matrix} C^{12}H^3 - O^2H \\ \quad \searrow O^2 \\ C^{12}H^3 \swarrow \\ \quad \searrow O^2H \end{matrix} + KO^2H = C^2O^4KH + \begin{matrix} C^{12}H^3 - O^2H \\ \quad \searrow O^2 \\ C^{12}H^3 \swarrow O^2H \end{matrix} + H^2$$

$$\begin{matrix} C^{12}H^3 - O^2H \\ \quad \searrow O^2 \\ C^{12}H^3 \swarrow O^2H. \end{matrix} + H^2 = \begin{matrix} C^{12}H^3 \diagup O^2H \\ \quad \searrow O^2.H^2 \\ C^{12}H^3 - \swarrow O^2H \end{matrix}$$

c.a.d. que, dans ces conditions, les choses se passeront comme dans un milieu alcalin et réducteur.
Si l'on soumet une solution aqueuse et fluorescente à l'action de l'amalgame de sodium on voit la fluorescence disparaître, et la coloration rouge s'accentuer de plus en plus. Son action prolongée pendant plusieurs jours n'amène point de décoloration. ce qui vient appuyer ce qui a été dit.

Cela pris la nature du groupement qui se trouve lié au noyau fluorescent.

$$C^{12}H^5O^4 - C^{12}H^5O^4$$

semble jouer un grand rôle dans la fluorescence, ou du moins dans la deshydratation.

J'ai dit qu'elle était très-lente à se produire avec le procédé au chloroforme et que les résultats analytiques conduisaient à un corps de formule

$$C^{24}H^{10}O^8,$$

tandis qu'au contraire la substance obtenue avec le second procédé c.a.d.

$$C^2HCl - C^{24}H^{10}O^8.$$

était beaucoup plus fluorescente; il semble que la chaleur de formation du chlorure de potassium et la présence comme conséquence du groupe $C^2H^2O^2$.

soit une condition favorable pour la deshydratation.

Je me propose de faire réagir l'acide benzoïque, en presence d'un deshydratant, sur le composé hydraté.

$$C^2H^2O^2 - C^{24}H^{10}O^8.$$

ou le chlorure de benzoïle sur le même corps, ce qui donnerait:

$$C^{12}H^5C^2O^4H + C^2HO^2H < \begin{matrix} C^{12}H^5O^4 \\ C^{12}H^5O^4 \end{matrix} = H^2O^2 + C^2H \begin{cases} C^{12}H^5C^2O^2 \\ C^{12}H^5O^4 \quad O^2 \\ C^{12}HO^4 \quad 1 \end{cases}$$

$$C^{12}H^5 \cdot C^2O^2 \cdot Cl + C^2HO^2H < \begin{matrix} C^{12}H^5O^4 \\ C^{12}H^5O^4 \end{matrix} = HCl + C^2H \begin{cases} C^{12}H^5 - C^2O^2 \\ C^{12}H^5O^4 \quad O^2 \\ C^{12}H^5O^4 \quad 1 \end{cases}$$

ce qui conduirait directement aux dérivé du triphénylméthane.

Après avoir fait les expériences précédentes, je suis revenu au but que je poursuivrais et poursuis encore, savoir l'obtention d'un corps cristallisé; étant donné la facilité avec laquelle il s'élimine de l'acide chlorhydrique — et l'insolubilité de la poudre dans presque tous les dissolvants anhydres, j'ai cherché à remplacer l'élément halogène par ceux de l'eau. Je me suis adressé à l'oxyde d'argent et mercurique, qui devaient donner.

$$C^2HCl - C^{24}H^{10}O^8 + AgO.HO = C^2H^2O^2 - C^{24}H^{10}O^8.$$

A une solution saturée obtenue en versant de l'eau tiède sur la matière j'ai ajouté de l'oxyde d'argent fraîchement précipité. Le tout a été laissé en contact pendant 24h. du soir au lendemain le fond du ballon et la parois se recouvrent d'un miroir d'argent, tandis que la liqueur contenant de l'argent réduit; en chauffant au BM, il se dégage une odeur particulière, la liqueur s'éclaircit, finalement devient jaunâtre, et précipite abondamment par l'acide chlorhydrique. Acidulée par cet acide, jusqu'à élimination de l'argent, filtrée, elle a été agitée avec l'éther. Ce dernier distillé laisse une masse poisseuse rouge renfermant probablement de l'eau, et qui donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge brun.

La réaction avait dépassé le but proposé; d'ailleurs la quantité considérable d'argent réduit l'indiquait suffisamment, le composé hydraté

$$C^2H^2O^2 - C^{24}H^{10}O^8.$$

au contact de l'oxyde d'argent, s'était oxydé en perdant H^2

$$C^2H^2O^2 - C^{24}H^{10}O^8 + 2AgO = H^2O^2 + Ag + C^2O^2 - C^{24}H^{10}O^8.$$

Enfin l'oxyde de carbone, s'oxydant à son tour, pourrait donner une combinaison. moléculaire.

$C^2O^4 - C^{24}H^{10}O^8$.

répondant à l'acide carbonique, hydraté dans lequel H^2O^2 serait remplacé par $C^{24}H^{10}O^8$.

mais on connaît la stabilité de semblables combinaisons; et il est probable qu'il y a eu perte d'acide carbonique ou dissociation du composé acétonique. précédent, ainsi qu'il suit.

$$C^2O^2 < {C^{12}H^5O^4 \atop C^{12}H^5O^4} + O^2 = C^2O^4 + C^{24}H^{10}O^8.$$

En outre la réduction considérable que j'ai observé dès la température ordinaire. pourrait aussi s'attribuer à $C^{24}H^{10}O^8$.

De fait la résorcine réduit le nitrate d'argent à froid; il suffit de faire un mélange des solutions. de l'un et de l'autre corps; au bout de quelques minutes il se dépose de l'argent réduit dans un grand état de division.

Il se pourrait aussi que la réaction, entre le composé acétonique et l'oxyde d'argent, ait pris la marche suivante.

$$C^2O^2 < {C^{12}H^5O^4 \atop C^{12}H^5O^4} + AgO,HO = C^{12}H^3 < {O^2H \atop {O^2H \atop C^2O^4Ag.}} + C^{12}H^6O^4.$$

ou même qu'il y ait eu lieu aux dédoublement. du composé. hydraté.

$$C^2H^2O^2 < {C^{12}H^5O^4 \atop C^{12}H^5O^4} = C^2HO^2 C^{12}H^5O^4 + C^{12}H^6O^4.$$

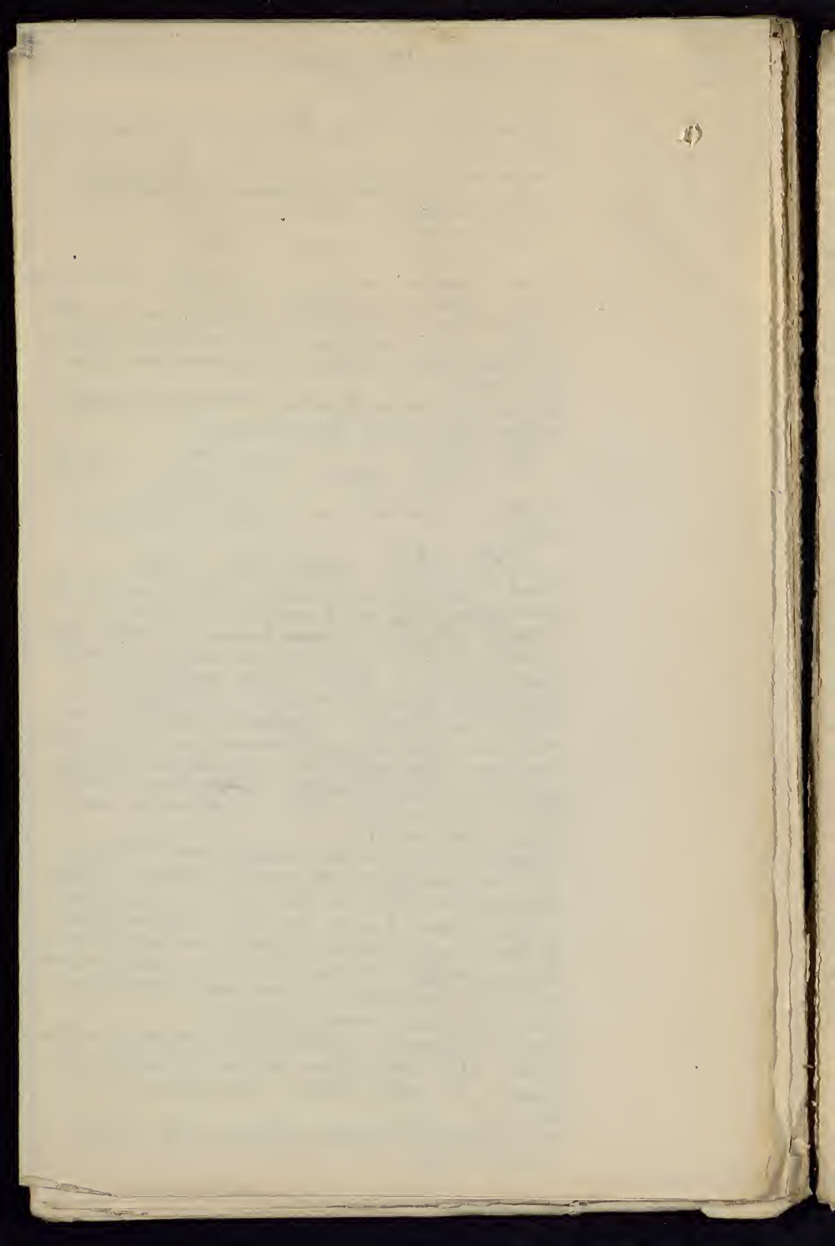
Dans le 1er cas, l'acide. serait identique ou isomère avec l'un des acides oxysalicyliques Dans le second. il se serait formé de l'aldéhyde résorcylique, Or ~~Tiemann~~. Tiemann. qui a essayé d'oxyder cet aldéhyde n'a jamais pu y parvenir, sans déterminer une perte d'acide carbonique—. toutefois, le résidu du traitement par l'oxyde d'argent. dissous. dans. l'éther, colore ce dernier en jaune; au contact du bisulfite de soude. il ~~se dissout~~. y a décoloration. et ce dernier, prend une teinte jaune. ~~agité~~ décomposé par l'acide sulfurique, et agité. avec l'éther, il lui cède. à nouveau le composé jaune qui est, peut-être, l'aldéhyde résorcylique. ~~lorsqu'~~ cet éther distillé et le résidu evaporé dans le vide. laisse. comme précédemment une masse visqueuse. (voir page 36) 3/4.

L'oxyde de mercure donne le même résultat; à froid. la réduction est lente; à la température du BM. il se sépare du mercure métallique.

L'oxyde d'argent et Hg. n'ayant rien. donné. je me suis adressé a l'acétate. A cet effet on dissout la poudre dans. l'acide acétique, on ajoute de l'oxyde d'argent, en quantité insuffisante pour neutraliser tout l'acide, et on chauffe à 80° environ. La liqueur, privée d'argent par l'acide chlorhydrique, a été filtrée et add^ne^ d'alcool; par le repos il s'est déposé une poudre rouge brique.

L'action de l'hydrogène. naissant. est la même qu'avec la substance précédente. Il y a réduction. la liqueur reste incolore tant qu'elle n'a pas le contact de l'air ~~de l'air~~. et se colore en rouge. quand on la filtre—.

même résultat avec la potasse alcoolique, en présence de la poussière de zinc.



Les recherches de Fittig sur les acides incomplets et en particulier sur les produits d'addition des dits acides avec les hydracides, chlorhydrique et bromhydrique, ont montré que le carbonate de soude agit d'une manière différente suivant la nature de l'acide.

Prenons des exemples.

L'acide cinnamique, d'après la synthèse de Perkins, se laisse représenter par la formule

$$C^{12}H^5\text{-}C^2H\text{-}C^2H\text{-}C^2O^4H = C^{18}H^8O^4$$

il donne avec l'acide bromhydrique un dérivé d'addition, l'acide bromhydrocinnamique — si nous admettons, avec les atomistes, que lorsque l'hydracide entre en combinaison dans ces conditions, il est dissocié : l'élément halogène se porte sur ~~l'~~ un des groupes C^2H et l'hydrogène sur l'autre, ~~[illegible]~~ la réaction se formulera ainsi :

$$C^{12}H^5\text{-}C^2H\text{-}C^2H\text{-}C^2O^4H + HBr = C^{12}H^5\text{-}C^2H^2\text{-}C^2HBr + C^2O^4H.$$

Au contact d'une solution de carbonate sodique étendue, ~~[illegible]~~ il se dédouble

$$C^{12}H^5\text{-}C^2H^2\text{-}C^2HBr\text{-}C^2O^4H = C^{12}H^5\text{-}C^2H^2\text{-}C^2H = C^{16}H^8 + C^2O^4 + HBr.$$

Styrol.

Cette hypothèse de la scission de la molécule d'hydracide tire son origine de la transformation d'un alcool secondaire en un alcool tertiaire.

Soit l'alcool butylique secondaire, que l'on peut formuler comme il suit.

$$C^2H^3\text{-}C^2H^2\text{-}C^2H^2O^2\text{-}C^2H^3.$$

Il donne avec l'acide chlorhydrique un éther

$$C^2H^3\text{-}C^2H^2\text{-}C^2HCl\text{-}C^2H^3.$$

qui, traité par la potasse, perd HCl.

$$C^2H^3\text{-}C^2H^2\text{-}C^2\text{—}C^2H^3$$

si l'on chauffe ce ~~t acide~~ carbure incomplet avec l'acide chlorhydr. il s'y combine et donne —

$$C^2H^3\text{-}C^2H^3\text{-}C^2Cl\text{-}C^2H^3$$

cet éther chlorhydrique, transformé en alcool par les sels argentiques, donne un alcool identique au triméthylcarbinol, que l'on formule

$$C^2H^3\text{-}C^2H^3\text{-}C^2O^2H\text{-}C^2H^3 \text{ ou mieux (a)}$$

(a)
$$O^2H\text{-}\underset{\displaystyle C^2H^3.}{\overset{\displaystyle C^2H^3}{\underset{|}{\overset{|}{C^2}}}}\text{-}C^2H^3$$

d'où l'on en déduit le dédoublement précédent de la molécule d'hydracide, et que, lorsque l'élément halogène est en contact direct avec le carbone, il se laisse saponifier, c.à.d. remplacer par O^2H.

Transportons ces notions à l'étude de l'isomère de l'acide cinnamique c.à.d. à l'acide atropique — produit de déshydratation de l'acide tropique — ou phénylacrylique.

$$C^{12}H^5\text{-}C^2H\begin{cases}C^2H^3O^2\\C^2O^4H.\end{cases} - H^2O^2 = C^{12}H^5\text{-}C^2\begin{cases}C^2H^2\\C^2O^4H.\end{cases}$$

par ~~[illegible]~~ fixation d'HBr. il viendra.

$$C^{12}H^5\text{-}C^2\begin{cases}C^2H^3\\Br.\\C^2O^4H.\end{cases}$$

et l'acide brom~~hy~~hydratropique donne avec le carbonate de soude — l'acide atrolactinique — isomère de l'acide tropique

$$C^{12}H^5\text{-}C^2O^2H\begin{cases}C^2H^3\\C^2O^4H.\end{cases}$$

Lequel constitue un dérivé du triphénylméthane — d'ailleurs la synthèse de ~~[illegible]~~ Spiegel conduit à cette conclusion, en dehors de toute hypothèse sur les transpositions moléculaires qu'on a voulu y voir.

Il y avait donc lieu de croire que le composé.

$$C^2HCl < \begin{matrix} C^{12}H^5O^4 \\ C^{12}H^5O^4 \end{matrix}$$

qui n'est après tout qu'un dérivé du méthane. donnerait au contact du carbonate de soude la réaction précédente; c.a.d. qu'il se formerait en présence de ce sel surtout le dérivé.

$$H-C^2O^2H < \begin{matrix} C^{12}H^5O^4 \\ C^{12}H^5O^4 \end{matrix}$$

Cela a été le point de départ. du procédé suivant. Guidé par l'insolubilité de la matière dans les solutions salines, j'ai aussi essayé de la deshydrater, au sein même de la solution, par l'emploi du chlorure de sodium.

Dans un litre d'une solution saturée de chlorure de sodium, on dissout 25 gr. résorcine 30 gr. Chloral. Le ballon est comme d'habitude adapté au réfrigérant ascendant; on chauffe vers 80° ou 100°, à l'aide d'un tube à brome faisant partie de l'appareil, on introduit par petites portions une solution de carbonate de soude au 1/10 me. Chaque introduction d'alcali détermine une coloration jaune, dont la disparition rapide au début, est très lente vers la fin de l'opération, lorsqu'elle refuse de disparaître, on retire le ballon on laisse refroidir, et tandis que la liqueur est encore chaude, on neutralise par l'acide chlorhydrique – il vient se former à la surface un anneau poisseux, rouge, qui après refroidissement est séparé du chlorure de sodium qui s'est déposé; cette masse est reprise par l'alcool, pour la séparer du NaCl.; l'alcool, distillé et évaporé ensuite, dans le vide, a laissé une ~~masse~~ substance brune amorphe, qui examinée au microscope est constituée comme les précédentes par des grains. arrondis.
Elle possède les propriétés que j'ai déjà indiquées. comme elle n'était pas cristallisée, et menaçait de vouloir se comporter comme les autres, j'ai abandonné momentanément son étude et l'ai ~~sa~~ remise à plus tard.

Après avoir exposé les procédés mis en œuvre pour éviter un mélange de plusieurs composés incristallisables, et fait assister le lecteur aux différentes phases que j'ai franchies au cours de ces recherches, il convient de terminer par quelques considérations sur les résultats obtenus.

La présence d'un grand excès d'alcali, précisément dans les conditions où se sont placés Reimer et Tiemann en employant 50 gr de résorcine et 80 gr de lessive de soude, on peut admettre la formation d'un composé basique qui, fixant l'oxyde de carbone, donnerait l'aldéhyde.

Au contraire, en présence d'une faible quantité d'alcali, conditions que j'ai cherché à réaliser, l'action débute par la production d'un dérivé chloré, et la matière colorante qui alors rend la liqueur rouge ou fluorescente, suivant le milieu, est un mélange des corps.

$$C^2HCl \Big< {C^{12}H^5O^4 \atop C^{12}H^5O^4} \quad - \quad C^2H^2O^2 - \Big< {C^{12}H^5O^4 \atop C^{12}H^5O^4} \quad - \quad (3) \; {C^{12}H^5O^4 \atop C^{12}H^5O^4}$$

Par suite d'un équilibre, s'exerçant entre l'alcali et le groupe C^2HCl, c'est tantôt le premier qui domine, ou le dernier — très peu l'intermédiaire, qui se transforme en (3) par perte d'acide carbonique et par une réaction comparable à celle de Fittig.

Le dérivé $\Big\{ {C^{12}H^5O^4 \atop C^{12}H^5O^4}$ constitue l'élément fluorescent de toutes ces substances, en raison de la faculté qu'il possède de perdre les éléments de l'eau, soit de se deshydrater. Si l'on lui ajoute d'autres corps, tels que carbures — alcools — acides — ~~etc~~ —. La fluorescence sera augmentée par suite d'une plus grande aptitude à la deshydratation.

Toutes ces substances ainsi que je l'ai dit constituent des poudres amorphes, d'une couleur variable que jusqu'ici je n'ai pu faire cristalliser. Toutefois au moment où j'écris je suis parvenu à amener à cristallisation le résidu brun, laissé par la distillation de l'éther qui avait servi à épuiser le résidu du traitement par l'oxyde d'argent; en lavant la masse solide qui avait été abandonnée à elle-même pendant plusieurs semaines, avec de l'éther anhydre elle s'est transformée peu à peu en aiguilles jaunes. Cette cristallisation montre ~~que~~ que le refus à la cristallisation est dû à une sursaturation. ~~mais cette ...~~. Il est certain que si dès le début j'avais eu des corps cristallisés, les faits seraient plus nombreux; car le temps que j'ai ~~employé~~ mis à trouver ou vaincre la difficulté, aurait été employé à d'autres recherches —

En terminant, j'indiquerai l'action de l'Iodoforme sur la résorcine, en présence des alcalis.

L'opération a été conduite comme avec le chloroforme; ce qui a donné une masse poisseuse renfermant de l'iode; je n'ai pas poursuivi plus loin les recherches.

L'action du chloroforme sur l'Orcine, en présence des alcalis a été étudiée par Tiemann et Helkenberg; ces chimistes ont signalé la production d'une substance rouge avec fluorescence verte, cette étude a été reprise par Schwarz qui l'a isolée, appellée Homofluorescéine et lui donne la formule

$$C^{46}H^{18}O^{10}$$

cette formule schématisée devient.

$$C^{12}H^3(C^2H^3) \begin{cases} C^2O^2 \text{———————} \\ C^2 \begin{cases} C^{12}H^2(C^2H^3) - O^2H \\ C^{12}H^2(C^2H^3) - O^2H \end{cases} O^2 \end{cases} O^2$$

L'homofluorescéine se prépare. en dissolvant 10 p. d'orcine, dans 20 p. d'une solution. saturée de chlorure de sodium; on ajoute 80 p. de lessive de soude. et 6a 8 cc de chloroforme; le tout est chauffé dans un ballon adapté au réfrigérant ascendant. D'après Schwarz il se sépare un précipité formé d'aiguilles cristallines. et qui n'est autre qu'une combinaison de la dite homofluorescéine avec le Sodium. ce précipité, repris par l'acide acétique en solution alcoolique, et bouillante cède par refroidissement. l'homofluorescéine cristallisée

Remarquons. que nous n'introduisons dans la cornue ou le ballon que de l'orcine, du chloroforme, et de la soude soit une, source de C^2O^2, et considérons. le 1er membre de la formule schématique. c.a.d.

$$C^{12}H^3(C^2H^3) \begin{cases} C^2O^2 \\ C^2 \end{cases} O^2$$

on se demande d'où vient ce groupe, par quelle réaction, il a été produit? C'est ce que je ne m'explique pas. car ~~le groupe~~ représente les éléments de l'anhydride phtalique -.

Voyons si avec de l'oxyde de carbone et de l'orcine. nous pouvons faire de l'anhydride phtalique.

L'orcine a pour formule

$$C^{12}H^3(C^2H^3) \begin{cases} O^2H \\ O^2H. \end{cases}$$

Pour arriver à l'acide phtalique, il faudrait que chaque fonction phénolique fixe C^2O^2.

$$C^{12}H^3(C^2H^3) \begin{cases} C^2O^4H \\ C^2O^4H. \end{cases}$$

ce qui suppose que l'action. de l'oxyde de carbone sur les phénols peut engendrer des acides -

or ce point n'est nullement. démontré; nous avons vu au contraire que la fixation. d'oxyde de carbone donnait toujours naissance à un aldéhyde, et que les choses. se passaient. comme si les phénols renfermaient H^2O^2. soit $H.O^2H$. l'un des H fixant C^2O^2. donnerait. $C^2HO^2.O^2H$. soit un aldéhyde à fonction mixte. en admettant même qu'il se forme de ~~[illegible]~~ l'acide phtalique - Il faudrait supposer que cet acide est l'ortho - qu'il perde H^2O^2 pour former l'anhydride, et que cet anhydride réagisse sur l'orcine. Toutes ces deshydrations sont fort difficiles à concevoir, quand on opère, comme Schwarz en présence de l'eau.

38

2me hypothèse : La formation de l'anhydride phtalique pourrait s'interpréter comme le résultat de la fixation de C^2O^2 sur un anhydride de l'orcine. Savoir.

$$C^{12}H^3(C^2H^3) < {}^{O^2H}_{O^2H} - H^2O^2 = C^{12}H^3(C^2H^3) - O^2$$

Composé qui serait à l'orcine ce que l'oxyde d'éthylène est au glycol ; en fixant $2\,C^2O^2$ on aurait.

$$C^{12}H^3(C^2H^3) < {}^{C^2O^2}_{C^2O^2} > O^2$$

mais comment un semblable anhydride pourrait fixer 8 vol. de C^2O^2 ? c'est ce qui ne parait pas probable.

donc on le voit. la formule de Schwarz n'est pas établie sur des bases solides - et je le répète on ne conçoit pas la formation de l'anhydride phtalique.

Si donc l'homofluorescéine a la formule qui lui a été assignée par Schwarz c.a.d.

$$C^{46}H^{18}O^6$$

Il me parait plus simple et plus exact d'admettre, qu'elle constitue un produit de deshydratation ~~de dialdehyde~~ de l'orcine-dialdéhyde. on aurait alors.

1° $C^{12}H(C^2H^3) < {}^{O^2H^2-C}_{O^2H^2} + 2C^2O^2 = C^{12}H.C^2H^3 < {}^{O^2H-C^2HO^2}_{O^2H-C^2HO^2}$

Orcine dialdéhyde

2° $C^{12}H.C^2H^3 < {}^{O^2H-C^2HO^2}_{O^2H-C^2HO^2} + C^{12}H^3(C^2H^3) < {}^{O^2H}_{O^2H}$
$C^{12}H^3(C^2H^3) < {}^{O^2H}_{O^2H} - 3H^2O^2 =$

$$C^{12}H(C^2H^3) < {}^{O^2H-C^2-C^{12}H^2(C^2H^3)-O^2H}_{O^2H-C^2-C^{12}H^2(C^2H^3)-O^2H} \;\; O^2$$

cette formule ne suppose sur aucun composé irréalisable et de plus elle renferme 4 fonctions phénoliques. ce qui est en accord avec la tétracéthylhomofluorescéine. et chose dont la précédente formule ne tient pas compte.

Comme on le voit ici, la fluorescence serait due à une deshydratation de l'orcine. en tant que phénol diatomique.

J'ai soumis l'orcine à l'action du chloral en presence de la potasse, j'ai obtenu une coloration rouge mais qui n'était nullement fluorescente. La quantité d'orcine dont je disposais ne m'a pas permis de varier les expériences - pour obtenir une fluorescence.

L'action du Chloral sur les phénols et en particulier sur la résorcine a été étudiée par Michaël. L'auteur a fait réagir simplement le Chloral sur la résorcine, en solution aqueuse. Le mélange chauffé brunit, et contient de l'acide chlorhydrique. Il se dépose un corps cristallisé en aiguilles jaunes et qui répond à la formule

$$C^{16}H^{6}O^{6}. - C^{6}H^{6}O^{3}.$$

et formé d'après l'équation.

$$C^{6}H^{4}<^{OH}_{OH} + 2\,CCl^{3}-CH<^{OH}_{OH.} = CCl^{3}-COOH + 3\,HCl + H^{2}O$$

Chloral hydraté — acide trichloracétique.

$$+\ C^{8}H^{6}O^{3}.$$

corps en aiguilles jaunes.

Les résultats auxquels il est arrivé, sont différents de ceux obtenus par l'action du chloral sur le même phénol, en présence des alcalis; aussi je n'insisterai pas davantage sur ce composé!

40.

Action du Chloral sur le Pyrogallol et le Naphtol.

Généralement l'action du chloral sur les phénols en présence des alcalis je me suis assuré qu'ils donnaient tous lieu à des réactions.

J'ai indiqué l'action du Chloral — sur le Phénol ordinaire, sur les deux isomères de la résorcine, sur l'orcine, il ne me reste plus qu'à parler du Pyrogallol et du Naphtol.—

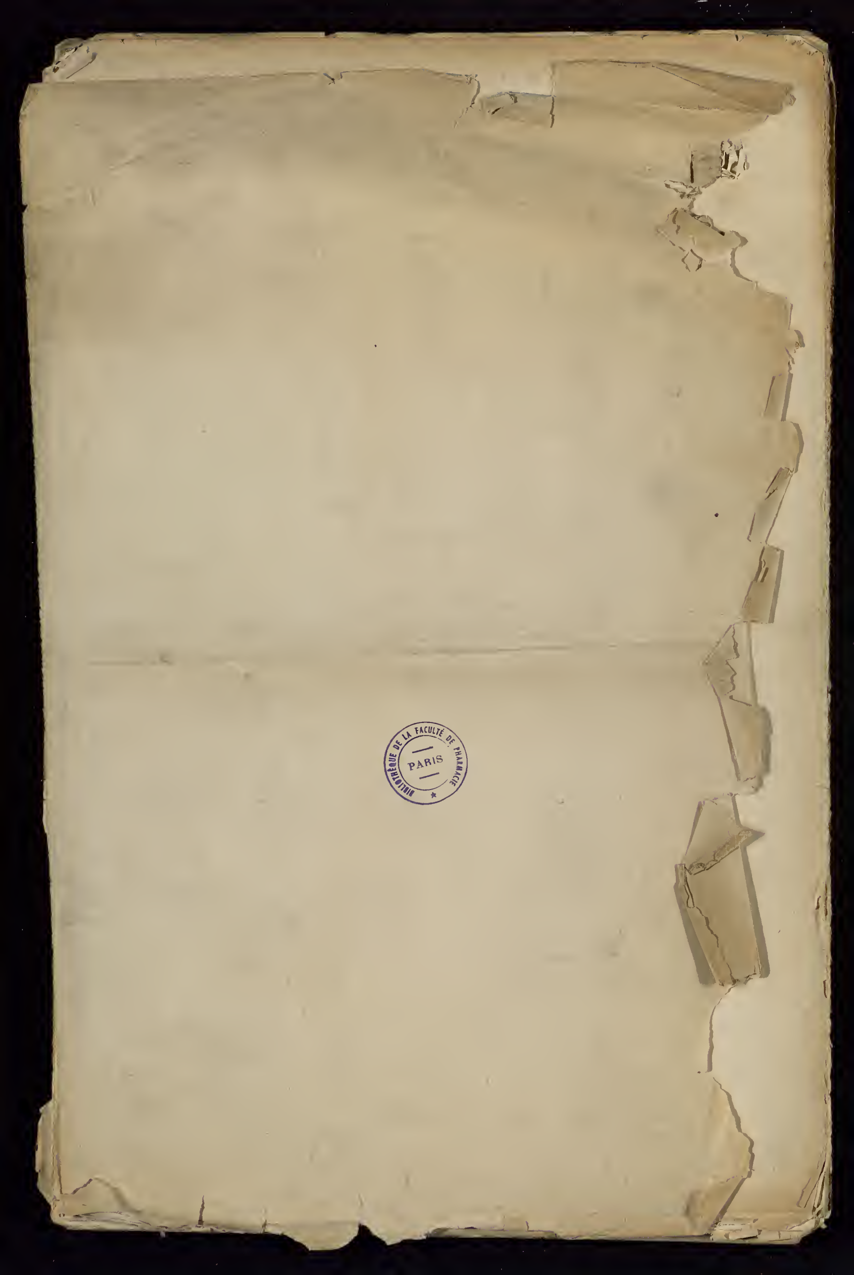
A une solution de Pyrogallol au 1/10, on ajoute 20g Chloral et 10gr KO^2H; dans 40cc d'eau. Le mélange est enfermé dans un ballon et ce dernier scellé; au bout de quelques temps le mélange de brun qu'il était devient rouge.

En opérant en solution très concentrée c.a.d. en réduisant de moitié le poids d'eau précédent. Il se dépose une masse cristalline rouge.

En solution alcoolique, le mélange se modifie plus profondément. Il est d'abord de couleur brune, laisse déposer un précipité cristallin brun. Mais avec le temps, ce précipité ~~...~~ change de couleur ainsi que la solution, et le tout devient d'un rouge très intense.—

Avec le Naphtol. En solution alcaline et aqueuse, à laquelle on ajoute du chloral il se développe une coloration bleue intense; en solution alcoolique, la liqueur brunit, et présente une légère fluorescence bleue—.

[signature]


BIBLIOTHÈQUE DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE
PARIS